{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1961.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF.Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

Institut de France. Académie des 3
Comptes-rendus hebdomadaires 253



Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins 55

159910-61

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-TROISIÈME.

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE **1961**.

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1961

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 NOVEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. **André Gougenheim** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de géographie et navigation, par la mort de M. *Donatien Cot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis Fage** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le premier volume d'un Ouvrage de M. Jean-Marie Pérès, intitulé *Océanographie biologique et Biologie marine.* dont j'ai écrit la *Préface.* M. J.-M. Pérès, dont toute la carrière s'est poursuivie au contact étroit de la mer, depuis de nombreuses années directeur de la Station marine d'Endourne, est actuellement titulaire de la chaire d'Océanographie biologique de la Faculté des Sciences de Marseille. Il était donc tout désigné pour écrire cet Ouvrage, qui s'adresse non seulement aux étudiants mais à tous les biologistes intéressés par le milieu marin et les conditions de son peuplement. Ce premier volume est entièrement consacré à la faune et à la flore benthiques envisagées de ce point de vue et à tous les niveaux. Il sera suivi d'un second volume qui traitera des organismes pélagiques. M. J.-M. Pérès met ainsi entre nos mains un livre, parfaitement documenté, qui nous faisait défaut et qui vient à son heure, au moment où est fait un grand effort pour relancer les études océanographiques en France.

Sir **Gavin de Beer** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire publié en collaboration avec M. J. M. Rowlands intitulé : *Darwin's notebooks on transmutation of species. Addenda and corrigenda.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe.* Fascicules 4 : *France, Belgique, Pays-Bas, Luxembourg. a* II : *Paléozoïque supérieur;*

a III : *Trias; a* IV : *Lias; a* VI : *Crétacé; a* VII : *Tertiaire.* Fascicule 6 *a* : *Pologne.*

2° République libanaise. *Carte géologique au* 50 000e. *Feuilles de Tyr-Nabatiyé et Naqoura-Bennt Jbail,* dressées par MM. A. COMBAZ, J. CANAPLE; A. HOSSIN et G. MANDERSCHEID.

3° *Carte géologique au* 50 000e *de la Syrie; Feuille de Tartous,* dressée par M. LOUIS DUBERTRET.

4° Rijksuniversiteit te Gent. Observatorium. Meteorologie en Geophysica. *Mededeling* n° 1.

5° Polska Akademia nauk. Oddzial w Krakowie. *Folia quaternaria,* nos 1 à 7.

6° Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air. *Équations intrinsèques du mouvement à trois dimensions des fluides à viscosité,* par FRANÇOIS-JOSEPH BOURRIÈRES.

Il signale également une série de fascicules multicopiés :

— Faculté des sciences de Paris. Séminaire Albert Châtelet et Paul Dubreil. *Algèbre et théorie des nombres.* 1re à 6e années, 1947 à 1953, 2e édition.

— id. Séminaire de *Théorie du potentiel,* dirigé par MARCEL BRELOT, GUSTAVE CHOQUET et JACQUES DENY. 5e année 1960/1961.

— id. Mathématiques approfondies. Théorie des nombres. 1960/1961. *Approximation diophantienne des nombres algébriques,* par GÉRARD RAUZY.

— Séminaire Bourbaki. 13e année, 1960-1961. Fascicules 1, 2, 3. *Textes des Conférences.* Exposés 205 à 222. 2e édition.

DÉLÉGATIONS.

Sur la proposition de M. **PIERRE PRUVOST**, Président du Comité national de géologie, l'Académie désigne M. **ÉDOUARD ROCH**, professeur de géologie à la Sorbonne, pour la représenter à la 3e « **CARIBBEEAN GEOLOGICAL CONFERENCE** » qui se tiendra à la Jamaïque, du 2 au 11 avril 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MINÉRALOGIE. — *Dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de* CO_2 *à* 200°C. Note (*) de Mme **Martine Lagache**, MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**.

La dissolution des alcalins de la silice et de l'alumine ne se fait pas dans les proportions existant dans les cristaux : la silice et l'alumine arrivent rapidement à saturation, les alcalins passent en solution suivant une loi de la forme $c = \varphi(ts)$, où c est la concentration de la solution en alcalins, t la durée de l'expérience et s le rapport de la surface des cristaux au volume de la solution.

Le mécanisme par lequel les roches ignées ou métamorphiques s'altèrent dans la zone superficielle de l'écorce terrestre, et se transforment en sédiments, est encore très mal connu.

Dans un premier temps, au moins, leur dissolution dans les eaux qui circulent dans le sol et le sous-sol, paraît jouer un rôle important; aussi est-il intéressant de disposer de données sur la solubilité des principaux minéraux entrant dans la composition de ces roches, des feldspaths notamment, dans des conditions qui puissent être rapprochées des conditions naturelles.

Nous nous proposons de décrire ici quelques expériences sur la dissolution des feldspaths alcalins, à 200°C, dans l'eau pure ou l'eau chargée de CO_2.

1. Nos essais ont porté sur une albite et une adulaire provenant toutes deux des veines alpines des Grisons. L'albite répond sensiblement à la composition théorique, $NaAlSi_3O_8$, l'adulaire à la formule $K_{0,87}Na_{0,13}AlSi_3O_8$.

Ces feldspaths ont été broyés, puis séparés en lots de poudre de granulométrie connue. La surface spécifique de ces poudres a été mesurée et varie de 30 cm²/g pour les plus grossières, à 2 000 cm²/g pour les plus fines (diamètre moyen des grains de 750 à 10 μ).

100 à 500 mg de feldspath et 30 ml d'eau distillée sont introduits dans un autoclave en acier inoxydable de 60 ml de capacité.

L'autoclave est fermé par un piston percé d'un canal permettant le passage de CO_2 qui, dans certaines expériences est introduit, à température ambiante, à la pression de 5 bars. L'autoclave est ensuite fermé par une vanne et porté dans un four à 200°C où il est soumis à une agitation intense destinée à disperser la poudre dans le liquide. A cette température,

la pression d'eau s'établit dans l'autoclave à 16 bars; il s'y ajoute, éventuellement, une pression de 9,7 bars de CO_2.

En fin d'expérience, l'autoclave est ouvert et la solution au contact du feldspath est analysée. Les alcalins sont dosés par photométrie de flamme; la silice, par colorimétrie à 650 mμ du complexe silico-molybdique bleu; l'alumine, par colorimétrie à 475 mμ du complexe qu'elle forme, en présence de calcium, avec le rouge d'alizarine.

2. Les alcalins, l'alumine et la silice n'apparaissent pas en solution dans les proportions existant dans les cristaux. Chaque élément présente un comportement particulier.

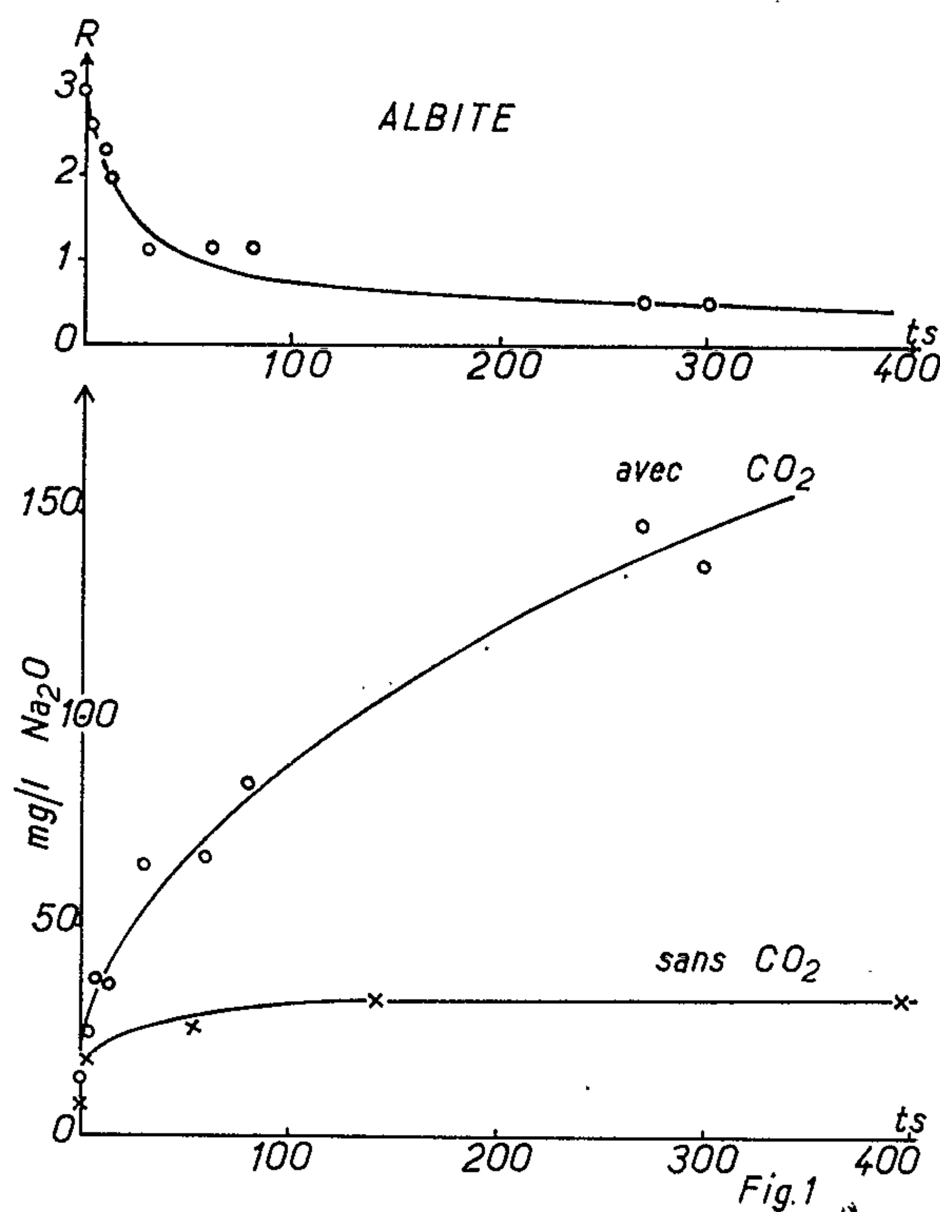


Fig. 1

La dissolution des *alcalins* croît avec la durée de l'essai. Pour un temps de contact donné t, elle croît aussi avec s, rapport de la surface des cristaux au volume de la solution avec laquelle ils se trouvent placés. t et s interviennent, non de façon indépendante, mais par l'intermédiaire de leur produit ts, que nous exprimerons toujours dans la suite, en utilisant les unités suivantes : t en jours, s en centimètres carrés par millilitre.

La figure 1 montre, pour l'albite, la variation de la concentration de sodium, trouvée dans la solution (exprimée en milligrammes de Na_2O par litre) en fonction de ce produit. Dans le cas de l'adulaire, sodium et potassium apparaissent simultanément dans la solution, dans un rapport voisin de celui existant dans le solide; la somme des concentrations de

sodium et de potassium trouvées dans la solution, est donnée (en milligrammes de $Na_2O + K_2O$ par litre) dans la figure 2 en fonction du même produit *ts*.

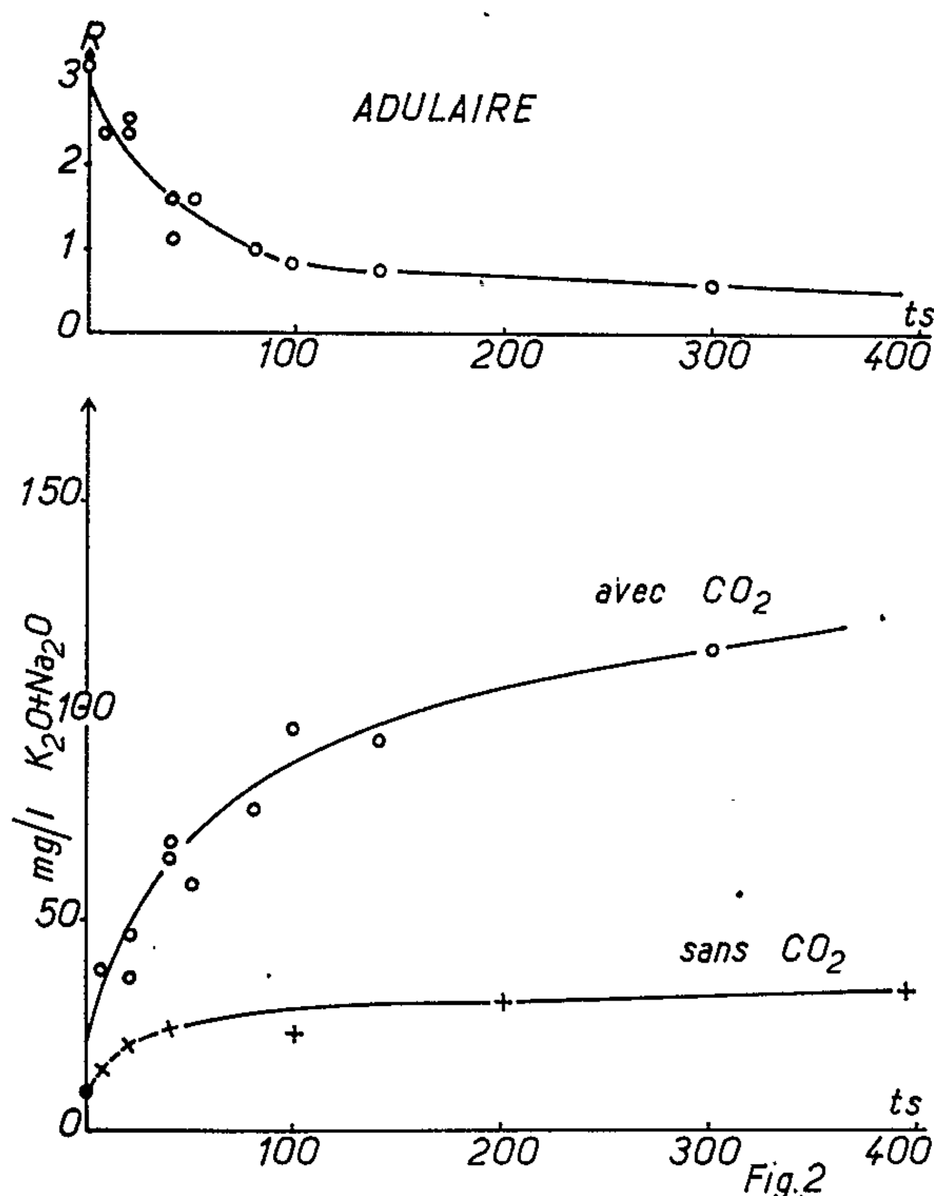


Fig. 2

L'allure générale du phénomène est la même pour les deux feldspaths. L'influence de CO_2 est très nette et se traduit par un accroissement considérable de la vitesse de dissolution. Enfin, la mise en solution des alcalins s'effectue avec une vitesse qui décroît constamment avec le temps, pour devenir très faible au-delà de $ts = 50$, dans les essais sans CO_2.

Pour la *silice*, on atteint une saturation pour des valeurs de *ts* de l'ordre de 10. La solubilité est de 150 mg/l pour l'albite et de 110 mg/l pour l'adulaire, dans les essais sous pression de CO_2. (En l'absence de CO_2, la solubilité est un peu plus faible, voisine de 80 mg/l pour les deux minéraux.) D'une expérience à l'autre, ces valeurs sont sujettes à des variations importantes (∓ 25 %), qui se produisent d'une façon apparemment erratique.

La solubilité de l'*alumine* est toujours très faible. En présence de CO_2, elle est à la limite de la sensibilité de notre méthode de dosage (1 à 2 mg/l). Elle est plus forte en l'absence de CO_2, mais ne dépasse pas 10 mg/l. Ce chiffre n'est d'ailleurs atteint que pour des valeurs de *ts* élevées, 200 environ.

3. Ces résultats montrent que la dissolution des deux feldspaths a le caractère d'une véritable réaction chimique, dont les produits passent en solution, ou s'accumulent au contraire dans une fraction insoluble.

Il est à cet égard intéressant d'étudier comment varie dans la solution le rapport R = nombre d'atomes de silicium/nombre d'atomes d'alcalins, à mesure que la réaction progresse. On a tracé dans la partie supérieure des figures 1 et 2 les courbes montrant la variation de R dans les essais sous pression de CO_2. La valeur initiale de R est 3, la même que dans les cristaux; ce rapport diminue ensuite rapidement pour atteindre des valeurs voisines de 0,5.

Ceci montre qu'au début de la réaction, l'alumine est seule à se concentrer dans la partie insoluble résultant de la destruction du feldspath; par la suite, alumine et silice se concentrent dans cette fraction.

L'allure générale est la même dans les essais sans CO_2.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(*Laboratoire de minéralogie-cristallographie, Sorbonne.*)

ENTOMOLOGIE. — *Observations expérimentales sur la morphologie de l'aile de divers* Blattidæ (*Insectes Blattoptéroïdes Dictyoptères*). Note de MM. **Raymond-Alfred Poisson** et **Jean-Claude Lefeuvre.**

L'étude, chez divers Blattides, de la morphogenèse des ailes, ainsi que de l'organogenèse de leurs nerfs et trachées, nous a permis de préciser les principaux caractères des différentes régions de ces appendices ([1]), ([2]). Leur développement post-embryonnaire et surtout leur destinée à la mue imaginale posent de nombreux problèmes. Nous essayons de résoudre expérimentalement certains d'entre eux au moyen de techniques opératoires simples, telles que les greffes et les sections.

Nous utilisons des Blattes constituant un matériel courant de laboratoire et notamment *Blabera craniifer* Burm. Les quelques résultats que nous exposons dans cette Note préliminaire ne concernent que cet Insecte dont nous possédons un *élevage sérié*, condition essentielle à une expérimentation précise. Les larves ont été opérées 24 h après la mue, *à l'avant-dernier et au dernier stade de développement larvaire* ([3]).

Les ébauches alaires méso- et métathoraciques des Blattes se différencient très tôt, au point de vue morphologique, avec leur caractère d'hétéronomie. Y a-t-il possibilité d'influer, de modifier expérimentalement la destinée de ces ébauches au cours du développement larvaire et jusqu'à quel stade ?

Dans ce but, nous avons sectionné, à la base, les fourreaux méso- et métathoracique *gauches* et *les avons intervertis.*

Première expérience. — La greffe de l'ébauche alaire métathoracique sur le mésothorax n'a pas réussi, par contre celle de l'ébauche mésothoracique, greffée sur le métathorax, s'est bien implantée; mais, dans la suite de l'expérience, son extrémité distale a été accidentellement détruite. Cependant l'imago obtenu possède, à gauche, deux ailes mésothoraciques (*tegminæ*). La tegmina normale s'est par conséquent régénérée aux dépens du reliquat basal de l'ébauche antérieure initiale. Le greffon mésothoracique, placé en position métathoracique, a également évolué en une tegmina malgré la destruction de sa portion distale. A noter cependant que la base antérieure de cette tegmina étrangère offre l'allure caractéristique d'une aile métathoracique, cette particularité résultant sans doute d'une régénération partielle d'un reliquat de l'ébauche normale.

Deuxième expérience. — La greffe des deux ébauches a parfaitement réussi; nous avons obtenu un imago à aile postérieure en position mésothoracique et à tegmina en position métathoracique. Ces ailes sont réduites, mais la réduction porte surtout, comme chez un brachyptère (tel que le mâle de *Blatta orientalis* par exemple), sur la région distale. Le champ anal occupe en effet, dans la tegmina régénérée, une part beaucoup plus importante que celle occupée par le territoire homologue, dans la tegmina droite, de taille normale, qui nous sert de témoin. Autre fait à signaler : la région proximale radio-médianale qui, dans l'aile mésothoracique, est colorée en noir chez cette Blatte, et porte le nom de champ huméral, est également colorée, *bien que n'occupant pas la même position*, dans l'aile postérieure greffée sur le mésothorax, alors qu'elle ne l'est jamais sur une aile postérieure à développement normal.

La potentialité alaire de l'ébauche est donc *déterminée d'une manière irréversible* à ce stade. Ce fait concorde avec ce que Sellier [4] a constaté chez différentes espèces de Grillons. Des expériences, actuellement en cours sur des larves plus jeunes, nous permettront de savoir si la détermination et la différenciation des territoires alaires est aussi précoce que chez ces Orthoptères. La zone d'implantation du greffon semble pouvoir influer sur certains aspects de celui-ci, telle que la pigmentation ou même une partie de sa morphologie. On peut penser que le greffon pourrait inhiber le pouvoir de régénération du territoire sur lequel on le greffe, mais cette inhibition pourrait n'être que partielle suivant la qualité de la greffe, d'où les anomalies morphologiques ou pigmentaires constatées. En effet, jusqu'à présent, la région intéressée est toujours la plus antérieure; or la région postérieure de l'ébauche alaire, plus amincie, adhère mieux en place, lors d'une greffe, que la région antérieure laquelle subit parfois un léger décollement. D'autre part, le nerf alaire émerge à cet endroit et joue vraisemblablement un rôle important dans le processus. Mais, s'il y a régénération partielle de la région opérée, il faut admettre que cette zone puisse se souder et s'intégrer au greffon : ce qui reste à vérifier.

Nous avons déjà montré [1] que ce qui est appelé fourreau alaire chez les Blattes ailées, telle que *Blabera craniifer*, comprend deux parties bien distinctes : *a.* l'ébauche alaire proprement dite, où se ramifient les trachées et les nerfs alaires; *b.* une région triangulaire postéro-proximale que nous avons appelée *champ notal.* Nous avons précisé [1] que cette région nous paraît jouer un rôle important dans la morphogenèse alaire, car c'est entre ces trachées et les trachées de l'ébauche alaire que s'effectue la coupure séparant postérieurement l'aile imaginale du reste du notum. A la mue imaginale, chez une Blatte ailée, les différents territoires de l'ébauche alaire concourent à former l'aile de l'adulte. Par contre, chez une Blatte subbrachyptère, telle que *Loboptera decipiens*, la séparation se produit, pour l'aile mésothoracique, entre le champ cubital et le champ anal. Ce dernier est reporté sur le champ notal réduisant ainsi la partie postérieure de la tegmina dont l'extrémité distale a déjà subi une réduction. Nous avons tenté de préformer artificiellement cette ligne de rupture, ébauche alaire-champ notal, chez la larve âgée de *Blabera craniifer*, mais en la provoquant, comme chez *Loboptera decipiens*, entre le champ anal et le champ cubital. Nous avons pratiqué une incision entre ces deux champs sur les ébauches alaires mésothoracique et métathoracique, gauches. Nous avons, d'autre part, effectué la même opération sur les fourreaux alaires droits, mais entre le champ anal et le champ notal, le long de la ligne de rupture normale. La région opérée présente, dans tous les cas, une nécrose importante en dessous de l'incision, ce qui est certainement en rapport avec la circulation sanguine perturbée dans ces fourreaux alaires. A la mue suivant l'opération, cette région a disparu séparant ainsi nettement la partie postérieure des fourreaux alaires du reste du

notum, par suppression, pour le côté gauche, d'une grande partie du champ anal et d'une partie du champ notal.

L'imago obtenu possède du côté droit une tegmina normale, bien qu'un peu plus grande que la moyenne, ce qui est apparemment en rapport avec les mues surnuméraires constatées. L'aile postérieure de ce même côté a été peu modifiée, à ceci près que la partie distale, de certaines nervures de son champ anal, est réduite, si bien que ce secteur paraît formé de deux lobes.

Sur le côté gauche, la préformation de la séparation aile-notum, entre les champs cubital et anal, n'empêche nullement ce dernier de participer à la formation de l'aile et ne le reporte en aucune façon sur le champ notal, comme chez *Loboptera*. Toutefois, comme tout territoire régénéré, chez un Insecte hémimétabole exoptérygote, il est légèrement réduit dans l'une et l'autre aile. Le champ cubital de la tegmina, au contraire, subit un développement assez considérable, non pas par formation de nouvelles nervures longitudinales, mais par *intercalation entre celles-ci d'un réseau nervuraire polygonal important*, ce qui modifie l'allure générale de cette aile ([5]), notamment par l'élargissement de sa région postéro-distale.

Plusieurs causes peuvent avoir déterminé le développement morphologique caractéristique de la région :

— La disparition d'une portion du champ anal et du champ notal, effective à la première mue post-opératoire, a permis au champ cubital de s'étendre postérieurement et de suppléer, en partie, à cette élimination, avant la régénération. Ceci pourrait alors indiquer qu'il doit exister des corrélations assez étroites entre les différents champs alaires d'une même aile, au cours de son développement.

— La disparition, non par section mais par nécrose, de la trachée cubitale 2 qui paraît jouer un rôle déterminant dans la limitation de l'extension du champ anal et du champ cubital.

— Le développement important des trachéoles dans une région plus ou moins privée d'oxygène par suite des lésions qu'ont pu subir, après l'opération, les extrémités des principaux troncs trachéens et l'hypoderme. Ce fait serait en accord avec les travaux de Wigglesworth ([6]), lequel a pu obtenir notamment des variations importantes du réseau trachéen alaire en élevant des *Rhodnius* (Insectes Hétéroptères) dans une atmosphère où la concentration en oxygène est réduite. La même cause pourrait expliquer la multiplication anarchique des nervures transverses formant le réseau polygonal dont nous avons parlé chez *Blabera*, si l'on admet toutefois une influence inductrice des trachéoles sur la formation des nervures. Mais Wigglesworth a montré, chez *Rhodnius*, que les trachées et trachéoles se répartissent uniquement dans les nervures préformées, leur multiplication ou leur régression ne modifiant nullement la nervation normale de l'aile. Le problème serait-il différent chez *Blabera* ? D'autres expériences sont en cours.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) J.-C. LEFEUVRE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 755.

(2) R.-A. POISSON et J.-C. LEFEUVRE, *Ann. Sc. Nat. Zool.* (sous presse).

(3) Le nombre de mues est variable chez les Blattes. Chez *Blabera craniifer*, il oscille entre 8 et 13. Leur nombre moyen est de 9 pour les mâles et de 10 pour les femelles. Les Blattes opérées montrent en général une à deux mues surnuméraires. Chez elles, certaines intermues atteignent 100 jours alors que chez une Blatte non opérée du dernier ou de l'avant-dernier stade, la moyenne oscille entre 50-60 jours. Par exemple, une Blatte mâle opérée au dernier stade normal de la vie larvaire (pour celle-ci, stade 10) devrait, dans la règle, être séparée de la mue imaginale par 60 à 70 jours. Or celle-ci est reportée à 247 jours avec deux mues surnuméraires.

(4) R. SELLIER, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 16, Paris, 1955, p. 595-740.

(5) Ceci est différent des résultats mentionnés par Tornier (7), pratiquant des incisions du disque imaginal de l'élytre, au dernier stade larvaire, chez *Tenebrio molitor* (Insecte holométabole Endoptérygote), lequel obtient des élytres bifurqués, annulaires, falciformes ou réduits.

(6) V. B. WIGGLESWORTH, *Quart. J. Micr. Sc.*, 95, Part 1, 1954, p. 115-137.

(7) J. BALAZUC, *Mém. Mus. Nat. Hist. Nat.*, 25, 1948, p. 1-293.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CYTOLOGIE INFRASTRUCTURALE. — *Étude au microscope électronique des premiers stades de la formation des plasmocytes ganglionnaires.* Note (*) de MM. **Albert Policard**, **André Collet**, **Jean-Charles Martin** et Mlle **Simone Prégermain** (1).

En évoluant vers le plasmocyte, la cellule réticulaire du ganglion stimulée par un antigène, se remplit d'abord de particules de ribonucléoprotéines (ribosomes). Ensuite, dans un second stade, apparaissent les éléments de réticulum endoplasmique qui, en se garnissant de ribosomes constituent les sacs ergastoplasmiques caractéristiques des plasmocytes.

La « cellule réticulaire » du ganglion est généralement considérée comme l'origine, sinon exclusive, du moins la plus habituelle, des éléments plasmocytaires [Marshall (2)]. Comme cela a été vu depuis longtemps en Histologie classique, on constate l'apparition progressive dans ces cellules d'une réaction basophile (spécialement par la pyronine) du cytoplasma, peu colorable à l'état normal. Ces éléments ont été décrits sous des noms très divers. Nous retiendrons celui de cellules souches basophiles [Lennert (3)]. Dans le cytoplasma de ces cellules, Coons, Leduc et Connolly (4) ont démontré la présence d'anticorps par leur technique de fluorescence en microscopie classique.

Des observations faites au microscope électronique sur des ganglions poplités de rats et de cobayes ayant reçu dans la patte correspondante divers antigènes (γ-globulines humaines, ovalbumine cristallisée) nous ont montré certains points des mécanismes de cette basophile initiale et de la formation première des dispositifs ergastoplasmiques caractéristiques des plasmocytes.

Avant la stimulation antigénique, le cytoplasma des cellules réticulaires présente la disposition suivante. Il est abondant, clair, avec de longs prolongements. Le réticulum endoplasmique lisse s'y trouve seulement sous forme de fines vésicules. Les ribosomes sont rares, ainsi que le réticulum « rugueux » ou ergastoplasme. Les mitochondries, petites et relativement nombreuses, se répartissent uniformément dans le cytoplasma. L'appareil de Golgi, bien développé, apparaît sous forme surtout vésiculaire. Le noyau arrondi, de taille moyenne, est homogène, sans nucléole.

Cinq jours après l'injection de l'antigène dans la patte, on peut constater, dans le ganglion stimulé, la présence de cellules de type encore réticulaire mais offrant les infrastructures suivantes :

Certaines renferment, dans leur cytoplasma, de très nombreux ribosomes (granulations de ribonucléoprotéines) libres dans la matrice cytoplasmique fondamentale. Celle-ci par ailleurs, n'offre pas, ou infiniment peu, d'éléments du réticulum endoplasmique. Les mitochondries sont volumineuses, peu nombreuses, renfermant peu de crêtes internes. Ces cellules sont iden-

tiques à celles décrites par J.-L. Binet et G. Mathé ([5]) dans les réactions aux homogreffes expérimentales.

D'autres cellules réticulaires sont plus modifiées. A côté de ribosomes libres se voient des éléments plus ou moins abondants du réticulum endoplasmique offrant le type caractéristique de l'ergastoplasme, c'est-à-dire des sacs aplatis avec de nombreux ribosomes attachés à leur face extérieure (réticulum endoplasmique à type rugueux). Ces éléments ergastoplasmiques sont encore peu abondants. Ces cellules s'apparentent aux descriptions de la lignée plasmocytaire de Bernhard et Granboulan ([6]), ([7]).

Dans un troisième type cellulaire le caractère plasmocytaire est net, avec les formations ergastoplasmiques bien connues de ces éléments.

Nos observations au microscope électronique mettent encore en évidence d'autres points.

Les ribosomes libres apparaissent en même temps dans tout le cytoplasma sous forme de très fines particules, d'abord à la limite de la visibilité. Elles semblent grossir progressivement d'une façon à peu près semblable dans tous les points de la cellule. Dans ces cellules à ribosomes naissants existent de grands noyaux irréguliers à chromatine rare, peu dense, homogène, sans amas de chromatine et avec un ou plusieurs nucléoles très volumineux et souvent très complexes. Les mitoses sont fréquentes.

Le réticulum endoplasmique apparaît postérieurement aux ribosomes (présence de cellules remplies de ribosomes libres sans réticulum endoplasmique). L'origine de ce réticulum endoplasmique est difficile à déterminer avec précision. Toutefois, sur ce point, certains faits sont à signaler. L'apparition de doubles membranes ergastoplasmiques paraît se faire par éléments isolés, d'abord peu nombreux et disposés sans ordre apparent. Près de la surface de la cellule, on observe parfois des alignements de fines vésicules du type de celles issues des « cavulæ » de Palade. Dans ces cellules où apparaissent progressivement les premiers sacs ergastoplasmiques, les complexes de Golgi, très développés, semblent avoir fourni de ces petites vésicules connues pour dériver des dictyosomes des complexes de Golgi.

Le dépôt des ribosomes sur les sacs ergastoplasmiques semble se faire rapidement car on observe rarement des sacs lisses, c'est-à-dire non garnis de ribosomes.

Ces observations semblent montrer que, dans la génèse de la réaction plasmocytaire sous l'influence d'une stimulation antigénique au niveau d'une cellule « compétente » comme la cellule réticulaire du ganglion, la première manifestation consiste dans l'apparition diffuse dans le cytoplasma de ribonucléoprotéines (ribosomes) à l'état libre et isolé. Dans un second temps, se forment les structures membraneuses caractéristiques de l'ergastoplasma à la surface desquelles se fixent des granulations de ribonucléoprotéines. On peut penser à l'existence de liaisons entre ces deux processus. Toutefois, elles restent encore à déterminer.

Comment relier l'infrastructure cytoplasmique riche en ribosomes sans ergastoplasme à la sécrétion des anticorps ? Il est admis généralement que le processus de synthèse et de sécrétion des protéines s'accompagne de sacs ergastoplasmiques définis. Or, l'aspect des cellules basophiles souches est celui de cellules embryonnaires non sécrétantes. Il y a là un problème de plus dans le domaine si complexe de la formation des anticorps.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) Avec la collaboration de Mlle Christiane Reuet.

(2) A. E. H. MARSHALL *An outline of the cytology and pathology of the reticular tissue*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1953.

(3) K. LENNERT, *Lymphknoten*, Bd A, Springer, 1961.

(4) A. H. COONS, E. H. LEDUC et J. M. CONNOLLY, *J. Exp. Med.*, 102, 1955, p. 49-60, 61-72, 73-82 et 83-104.

(5) J. L. BINET et G. MATHÉ, Communication personnelle.

(6) N. GRANBOULAN, *Rev. d'Hématol.*, 15, 1960, p. 52-71.

(7) W. BERNHARD et N. GRANBOULAN, *Ciba Foundation Symposium on Cellular aspect of Immunity*, 1960, p. 92-117.

(Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les structures boréliennes du dual et du quasi-dual d'une* C*-*algèbre.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, transmise par M. Gaston Julia.

Soient $\hat{A}$ le dual et $\tilde{A}$ le quasi-dual d'une C*-algèbre séparable A; on étudie ici les structures boréliennes induites sur deux parties remarquables de $\hat{A}$ et $\tilde{A}$, à savoir l'ensemble $\hat{A}_{nor}$ des éléments normaux de $\hat{A}$ et l'ensemble $\tilde{A}_f$ des éléments de type fini de $\tilde{A}$.

1. *Généralités.* — Pour tout $n = 1, 2, \ldots, \infty$ on notera H_n un espace hilbertien de dimension n; $A_{rep,n}$ (resp. $A_{irr,n}$, resp. $A_{irr,nor,n}$) l'espace des représentations (resp. représentations irréductibles, resp. représentations irréductibles normales) de A dans H_n, muni de la structure borélienne définie dans (6); A_{rep} l'espace borélien somme des $A_{rep,n}$; $A_{irr,nor}$ (resp. A_{fac}) l'ensemble des éléments irréductibles normaux (resp. factoriels) de A_{rep}; enfin, suivant (4), nous définissons $\tilde{A}$ comme l'espace borélien quotient de A_{fac} par la relation de quasi-équivalence [sur cette notion, *cf.* (5)].

Pour la définition des traces, des caractères et des représentations factorielles normales, *cf.* (5). En vertu de (5), th. 2, on peut considérer les caractères de A comme des formes linéaires positives définies sur des idéaux autoadjoints de A; plus précisément tout caractère λ s'obtient comme suit : soient π une représentation factorielle normale de A, Tr la trace canonique sur le facteur engendré par $\pi(A)$, m son idéal de définition; on pose $\lambda(x) = \mathrm{Tr}\, \pi(x)$ pour $x \in \pi^{-1}(m)$; $\pi^{-1}(m)$ sera dit *idéal restreint de définition* de λ; pour $x \geqq 0$, $x \notin \pi^{-1}(m)$ nous poserons $\lambda(x) = +\infty$.

Nous noterons C l'ensemble des caractères de A et le munirons de la structure borélienne la moins fine rendant boréliennes les fonctions $\lambda \to \lambda(x)$, $(x \in A^+)$; nous noterons en outre C_f l'ensemble des caractères de type fini, $C_{f,1}$ l'ensemble des éléments de norme 1 de C_f, C_I l'ensemble des caractères de type I; on désignera par C^0 l'espace borélien quotient de C par la relation de proportionnalité et par C_I^0 le sous-ensemble de C^0 correspondant à C_I.

Pour tout idéal autoadjoint R de A, on note C_R l'ensemble des éléments de C dont l'idéal restreint de définition contient R et qui ne sont pas identiquement nuls sur R; si R est l'idéal autoadjoint engendré par une suite d'éléments positifs, C_R est borélien dans C. Désignons, d'autre part, par X_R l'ensemble des traces définies sur R et munissons-le de la structure borélienne la moins fine rendant boréliennes les fonctions $\sigma \to \sigma(x, y)$, $(x, y \in R)$; on construit alors, par une méthode inspirée de (2), chap. II, § I, lemme I,

une application borélienne N de X_R dans A_{rep} telle que, pour toute $\sigma \in X_R$, N (σ) soit équivalente à la représentation gauche canoniquement associée à σ; on en déduit facilement la

PROPOSITION I. — *Supposons qu'il existe une suite* (R_n) *d'idéaux autoadjoints de* A *engendrés par des suites d'éléments positifs, telle qu'on ait* $C = \bigcup C_{R_n}$; alors l'application canonique de C_0 dans A est borélienne.

2. *Représentations factorielles de type fini.* — Soit λ un caractère de A; il résulte de [1], th. 1, que si l'idéal de définition de λ, considéré comme forme sesquilinéaire, est égal à A, il en est de même de son idéal restreint de définition; on peut donc parler de caractères partout définis sans préciser si on les considère comme des formes linéaires ou sesquilinéaires. On démontre qu'un caractère est partout défini si et seulement s'il est de type fini; il est alors facile de voir que $C_{f,1}$ est l'ensemble des éléments extrémaux non nuls de l'ensemble des formes linéaires positives centrales de norme ≤ 1, d'où il résulte que $C_{f,1}$ est standard.

THÉORÈME 1. — *L'ensemble* $\tilde{A}_f$ *est borélien dans* $\tilde{A}$ *et standard; l'application canonique de* $C_{f,1}$ *sur* $\tilde{A}_f$ *est un isomorphisme borélien.*

Désignons par M l'application borélienne de $C_{f,1}$ dans X_A qui associe à tout caractère $\lambda \in C_{f,1}$ la trace $\sigma(x, y) = \lambda(xy^*)$, par N l'application borélienne définie plus haut de X_A dans A_{rep} (et ici dans A_{fac}) et par P l'application canonique de A_{fac} sur $\tilde{A}$; en vertu de [6], th. 3.2, N∘M est un isomorphisme borélien et N (M($C_{f,1}$)) est borélien dans A_{fac}; d'après [4], prop. 2, P induit un isomorphisme borélien de N (M ($C_{f,1}$)) sur son image dans $\tilde{A}$ et celle-ci est borélienne; or elle n'est autre que $\tilde{A}_f$.

3. *Représentations irréductibles normales.* — Appelons F l'application canonique de C_1^0 sur $\hat{A}_{nor}$.

THÉORÈME 2. — (i) *L'ensemble* $\hat{A}_{nor}$ *est borélien dans* $\hat{A}$ *pour la structure borélienne de Mackey;*

(ii) *Sur* $\hat{A}_{nor}$ *la structure borélienne de Mackey et la structure borélienne sous-jacente à la topologie de Jacobson sont identiques et analytiques;*

(iii) *L'application* F^{-1} *est borélienne;*

(iv) *S'il existe une suite* (R_n) *d'idéaux autoadjoints de* A *engendrés par des suites d'éléments positifs, telle que* $C = \bigcup C_{R_n}$, F *est un isomorphisme borélien.*

(i) On démontre que pour tout n, $A_{irr,nor,n}$ est borélien dans $A_{irr,n}$ en utilisant le fait que, pour $\pi \in A_{irr,n}$, π est normale si et seulement si π (A) contient un opérateur compact non nul quelconque donné à l'avance.

(ii) Soit (x_i) une suite partout dense dans A; deux éléments π et ρ de $A_{irr,nor,n}$ sont équivalents si et seulement si l'on a $\| \pi(x_i) \| = \| \rho(x_i) \|$ pour tout i; l'analyticité de $\hat{A}_{nor}$ pour la structure borélienne de Mackey résulte alors de [6], p. 141, et l'identité des deux structures boréliennes de [6], th. 4.2.

(iii) On définit une application borélienne L de $A_{\text{irr, nor}}$ dans C_I qui, par passage aux quotients, donne F^{-1} : soit $(e_{n,i})$ une base orthonormale de H_n : pour tout $\pi \in A_{\text{irr, nor}, n}$, L (π) est le caractère défini par

$$L(\pi)(x) = \sum_i (\pi(x)\, e_{n,i} \mid e_{n,i}) \qquad (x \in A^+).$$

(iv) résulte de la proposition I et de (3).

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) P. J. Cohen, *Duke Math. J.*, 26, 1959, p. 199-205.
(2) J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien.*
(3) J. Dixmier, *Dual et quasi-dual d'une algèbre de Banach involutive* (sous presse).
(4) J. A. Ernest, *A decomposition theory for unitary representations of locally compact groups* (sous presse).
(5) A. Guichardet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2800.
(6) G. W. Mackey, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 85, 1957, p. 134-165.

(48, *rue Rapatel, Montreuil, Seine.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur une méthode de recherche des régions du plan où se situe une courbe algébrique d'équation* $f(x, y) = 0$. Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons d'indiquer une méthode, s'apparentant à celle des régions, qui permet de déterminer les domaines du plan où se situe une courbe (C) d'équation

$$f(x, y) = 0. \tag{1}$$

Considérée comme une équation algébrique en x, la relation (1) peut s'écrire

$$x^n + a_1(y)x^{n-1} + \ldots + a_{n-1}(y)x + a_n(y) = 0,$$

soit

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & -x & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ . & \ldots & . & \ldots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & -x & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \ldots & -a_2 & -a_1 - x \end{vmatrix} = 0.$$

Or, d'après un théorème de M. Hadamard donnant des conditions suffisantes pour qu'un déterminant ne puisse être nul, il apparaît, en travaillant sur les lignes, que les coordonnées x et y d'un point de la courbe (1) sont telles que

$$|x| \leq 1,$$
$$|a_1(y) + x| \leq \sum_{k=2}^{n} |a_k(y)|.$$

Ces inégalités permettent de définir un domaine (D_1) où se situe la courbe (C).

Inversement, on peut considérer (1) comme une équation algébrique en y :

$$y^p + b_1(x)y^{p-1} + \ldots + b_{p-1}(x)y + b_p(x) = 0.$$

Des considérations analogues aux précédentes montrent que (C) se situe dans le domaine (D_2) défini par les inégalités

$$|y| \leq 1,$$
$$|b_1(x) + y| \leq \sum_{k=2}^{p} |b_k(x)|.$$

L'intersection de (D_1) et (D_2) définit les régions du plan où se situe la courbe (C).

Dans une autre publication nous présenterons des applications de cette méthode de localisation.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur le calcul approché de certains nombres très grands et, par réciproque, sur la détermination de certaines expressions asymptotiques.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

1. Lorsqu'on se propose de calculer, soit la valeur d'une série convergente à termes positifs, dont le terme général u_n atteint des valeurs maximales très grandes, soit la somme d'un nombre fini, mais grand, de quantités u_n de cette même sorte, on se contente souvent d'en connaître le degré d'infinitude, et l'on remplace alors la série ou la somme par la valeur maximale prise par u_n : lorsque le degré d'infinitude est infini il est en effet sans importance, en général, de négliger un facteur de degré fini. Mais il arrive qu'on souhaite une approximation meilleure, par exemple lorsqu'il n'est pas évident que la somme cherchée, bien que grande, ne soit pas accessible au calcul numérique direct : dans ces conditions il ne serait pas indifférent de négliger, par exemple, un facteur de l'ordre de 1000.

Le terme u_n admettant un maximum très grand pour la valeur N de n, ce maximum se trouve, d'ordinaire, relativement très accusé, de sorte que, de part et d'autre, la décroissance est rapide, et les valeurs de u_n deviennent très vite négligeables en valeur relative à quelque distance de N. Ajoutons que le passage de N — 1 à N, ou de N à N + 1, ayant normalement la même allure, la figure des u_n en fonction de n admet un axe de symétrie dans le domaine, qui seul compte pratiquement dans la somme, des valeurs de n voisines de N; d'où la légitimité de la stylisation :

$$u_n \simeq u_N\, e^{-\alpha n^2}, \tag{1}$$

α étant une quantité très petite, et l'origine des n étant prise au sommet.

Confondant alors une somme discrète avec une intégrale, et étant donné l'allure des u_n loin de N, on écrira

$$\sum u_n \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} u_N\, e^{-\alpha n^2}\, dn,$$

d'où le résultat :

$$\sum u_n \simeq u_N \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \tag{2}$$

Le paramètre α se déduit de la courbure au sommet de la courbe $u_n(n)$, c'est-à-dire, sensiblement, de la différence seconde :

$$\delta = -u_{N-1} + 2u_N - u_{N+1}.$$

Cette différence seconde s'exprime, d'après (1), par

$$\delta \simeq u_N(-e^{-\alpha} + 2 - e^{-\alpha}) \simeq 2u_N(1 - e^{-\alpha}) \simeq 2u_N\alpha. \tag{3}$$

Or, le rang N est déterminé par la condition

$$u_N = u_{N+1}, \tag{4}$$

laquelle, en général, n'est évidemment satisfaite que par une valeur non entière de n, mais cela est sans importance.

La différence seconde se réduit alors à la différence première $(u_N - u_{N-1})$, de sorte que α sera donné par

(5) $$2 u_N \alpha \simeq u_N - u_{N-1},$$

et la somme cherchée vaudra, d'après (2) et (5) :

(6) $$\sum u_N \simeq \frac{\sqrt{2\pi}\, u_N}{\sqrt{1 - \frac{u_{N-1}}{u_N}}}.$$

Il va de soi que le rapport u_{N-1}/u_N, infiniment voisin de 1, doit être calculé par la comparaison de u_{n-1} et u_n au voisinage de $n = N$, où N est la valeur exacte de la racine de l'équation (4); après quoi, on peut donner à N, pour valeur, la racine approchée de cette équation.

2. Donnons un exemple, en calculant la somme, pour m grand, des coefficients binomiaux

$$u_n = C_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!}$$

On trouve sans peine

$$N = \frac{m-1}{2}; \qquad 1 - \frac{u_{N-1}}{u_N} = 1 - \frac{N}{m+1-N} = \frac{m+1-2N}{m+1-N}.$$

Donnons à N sa valeur exacte $(m-1)/2$ pour évaluer correctement la partie principale; nous pouvons ensuite remplacer partout N par $m/2$. Il vient ainsi

$$1 - \frac{u_{N-1}}{u_N} = \frac{2}{\frac{m}{2}} = \frac{4}{m}; \qquad n_N = \frac{m!}{\left[\left(\frac{m}{2}\right)!\right]^2}.$$

Utilisant alors la formule de Stirling, on trouve finalement :

$$\sum u_n \simeq 2^m,$$

ce qui est exactement la valeur connue.

Nous avons par ailleurs appliqué cette méthode à diverses sommations difficiles.

3. Inversement, si l'on connaît $\sum u_n$, on peut en tirer une expression asymptotique de u_n, et aussi, par suite, d'un infiniment grand v_n si, en le combinant à des infiniment grands d'allure asymptotique connue, on peut réaliser une expression u_n ayant l'allure ici considérée, c'est-à-dire présentant, au milieu de valeurs faibles, un maximum très élevé.

Ainsi, soit à retrouver l'expression asymptotique de $n\,!$ donnée par la formule de Stirling. Nous considérerons, pour x très grand, le terme $u_n = x^n/n\,!$. Sachant que $\sum u_n$ est égal à e^x, que le rang N du terme maximal vaut $(x-1)$, qu'en conséquence le terme maximal vaut $x^{x-1}/(x-1)\,!$, et la quantité $(1-u_{N-1}/u_N)$, $1/x$, on tire de la formule (6) l'expression asymptotique de u_N, à savoir $e^x/\sqrt{2\pi x}$. Or, c'est l'expression de $x^{x-1}/(x-1)\,!$. Donc $x\,!$ a l'expression asymptotique $\sqrt{2\pi x}\,x^x\,e^{-x}$: c'est justement la formule de Stirling.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

MÉCANIQUE. — *Sur la singularité multiple définie par les formes quadratiques des systèmes dynamiques plans.* Note (*) de MM. **Lefteri Sideriadès** et **José Argemi**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Les systèmes dynamiques envisagés, de la forme $dx/X = dy/Y = dt$, ont été initialement étudiés par H. Poincaré ([1]) dans le cas des points singuliers ordinaires, puis par d'autres auteurs, en particulier par Bendixson et Dulac ([2]), ([3]) dans le cas des points singuliers multiples. Nous proposons ici une étude géométrique basée sur le concept des transformations propres, qui permet une classification complète des points singuliers multiples dans le cas où les X, Y sont des polynomes au moins quadratiques de leur degré.

2. Dans le voisinage des points singuliers, on peut représenter les X, Y par des formes quadratiques homogènes telles que

$$X \equiv x^2 f(\lambda), \qquad Y \equiv x^2 g(\lambda), \qquad \text{avec } y = \lambda x.$$

Il est alors possible de considérer le point singulier multiple comme résultant d'un ensemble de trois points singuliers ordinaires convenablement distribués sur l'axe auxiliaire des λ.

En effet, le système dynamique proposé est représentable dans le plan (x, λ) par

$$\frac{dx}{x f(\lambda)} = \frac{d\lambda}{h(\lambda)}, \qquad \text{avec } h = g - \lambda f.$$

Ce système comporte trois points singuliers ordinaires, distribués sur l'axe des λ avec des abscisses racines de l'équation $h(\lambda) = 0$. Les directions propres sont parallèles aux axes et les valeurs propres sur chaque direction sont $f(\lambda_i)$ et $dh/d\lambda\,(\lambda_i)$.

Le spectre paramétrique (4) de ce système est donc constitué par trois points dont les coordonnées sont :

$$\xi = f + h', \qquad \eta = f h'.$$

Il en résulte que du point de vue de leur nature topologique, du fait que $\xi^2 - 4\eta$ est toujours positif, les caractères centre et foyer sont exclus. On trouvera donc :

— des nœuds si le produit fh' est positif;

— des nœuds-cols si ce produit est nul;

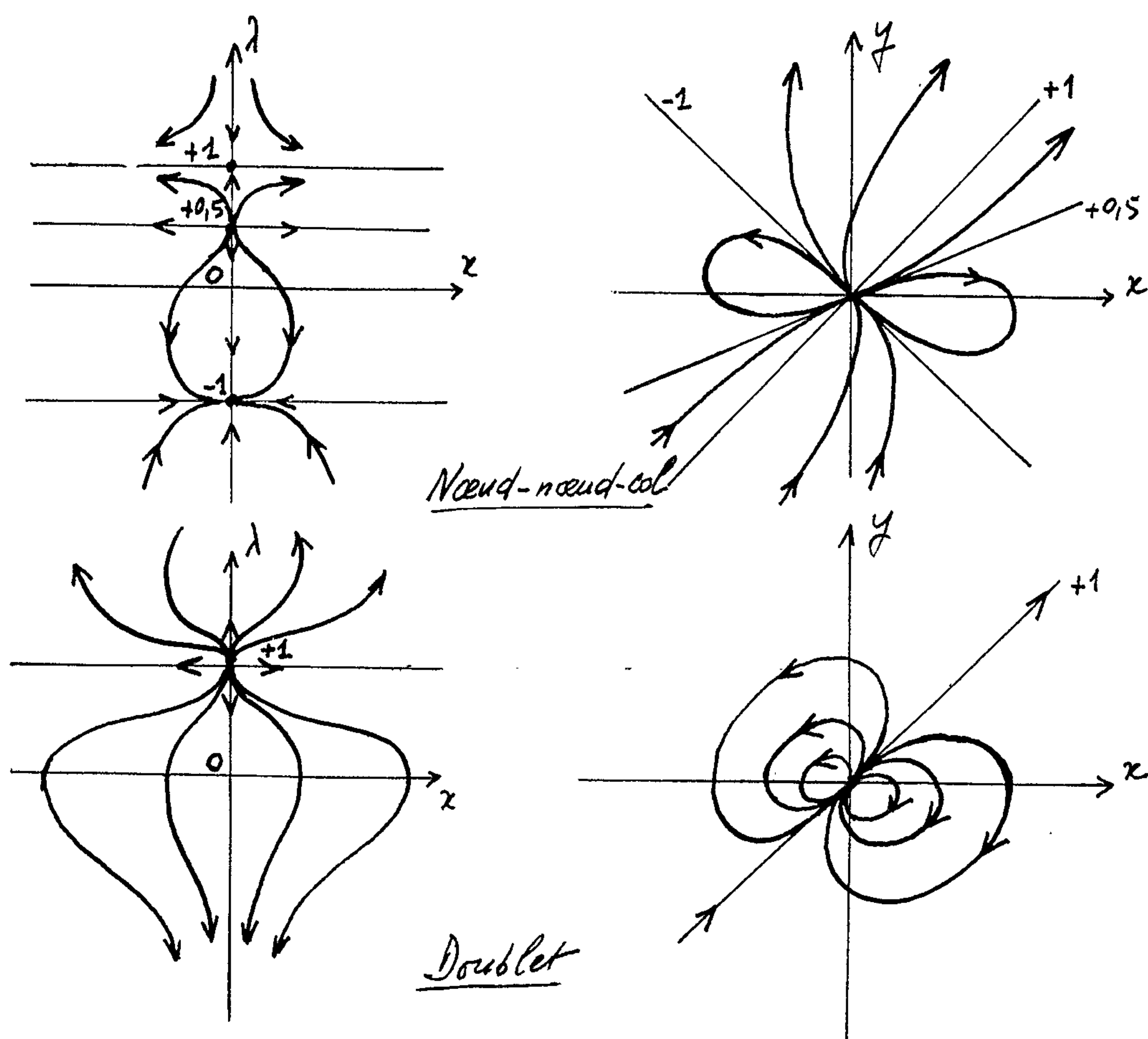
— des cols si ce produit est négatif.

L'étude élémentaire de la réalité et du signe des racines λ_i permet de préciser la distribution de ces points. Les résultats essentiels sont les suivants :

— il est impossible de trouver un ensemble de trois nœuds;

— les nœuds-cols peuvent présenter la structure topologique d'un nœud ou d'un col;

— l'ensemble des trois points peut être réduit à celui de deux points ou d'un point unique, suivant la confusion ou la réalité des racines λ_i.



3. Le retour au plan initial des xy s'effectue à l'aide du paraboloïde hyperbolique $y - \lambda x = 0$, et permet d'expliquer l'aspect multiple de la singularité présentée par l'origine :

— les trois points singuliers (dans le cas général) du plan $x\lambda$ se projettent suivant l'origine, déterminant ainsi un point singulier unique;

— les directions propres parallèles à l'axe des x déterminent des génératrices du P. H. dont la projection sur le plan xy constitue les nouvelles directions propres qui passent ainsi toutes par l'origine et dont la pente est λ_i;

— les valeurs propres de ces directions sont les mêmes que celles des directions homologues du plan $x\lambda$ qui leur ont donné naissance, soit

$$S_i = f(\lambda_i)$$

à la différence près, que pour le cas des formes quadratiques qui nous préoccupe, le caractère du point singulier est essentiellement transitif.

4. On a tracé sur la figure 1 les structures topologiques de deux points singuliers multiples se rapportant aux exemples suivants :

$$X = x^2 + 4xy + 2y^2, \qquad X = x^2 + 5xy - y^2,$$
$$Y = -x^2 + 3xy + 5y^2, \qquad Y = -x^2 + 4xy + 2y^2.$$

Sur le côté gauche, on peut voir la distribution des points singuliers du plan $x\lambda$ et sur le côté droit, l'aspect définitif du point singulier multiple. Le premier point est un nœud-nœud-col (N. N. C.) et le deuxième un nœud-col qui présente l'aspect d'un nœud. Mais du fait de la non linéarité, ce nœud-col donne naissance à un doublet dans le plan *xy*. On peut ainsi mettre en évidence des structures de base pour les points singuliers, qui sont classiques en Mécanique des Fluides, par exemple, et dont l'existence relève finalement des méthodes d'investigation de la théorie de H. Poincaré.

(*) Séance du 30 Octobre 1961.

(1) H. POINCARÉ, *J. Math. Pure et appl.*, 1881-1886.

(2) I. BENDIXSON, *Acta Mathematica*, 24, 1901, p. 1-88.

(3) H. DULAC, *Bull. Soc. Math.*, 40, 1912, p. 324-383 et 51, 1923, p. 45-188.

(4) L. SIDERIADÈS, *Annales des Télécom.*, 14, 1959, p. 185-207.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Expression générale du temps de relaxation de vibration d'un gaz diatomique en tenant compte de l états excités.* Note (*) de Mme **Magdeleine Huetz-Aubert**, MM. **Dang Ngoc Minh** et **Jacques Huetz**, transmise par M. René Thiry.

On sait que le temps de relaxation de vibration τ est lié à la probabilité d'une transition lors d'un choc entre l'énergie de translation de deux molécules et leur énergie de vibration. Admettons que l'énergie de vibration dans un état excité j ne varie que d'un quantum $h\nu$. Après le choc, la molécule ne pourra se trouver que dans l'un des trois états $j-1$, j, $j+1$.

Appelons $\tau_c k_{j,j+1}$ la probabilité d'excitation d'une molécule à l'état j lors d'un choc avec une molécule quelconque, $\tau_c k_{j,j-1}$ la probabilité de désexcitation dans les mêmes conditions, τ_c étant la durée du libre parcours moyen.

Une première approximation (1) de τ fait intervenir les probabilités d'excitation et de désexcitation $\tau_c k_{01}$ et $\tau_c k_{10}$ comme si les niveaux 0 et 1 existaient seuls et l'on obtient :

$$(1) \qquad \tau = \frac{1}{k_{10}+k_{01}}.$$

Si l'on tient compte de tous les niveaux, et de leur influence sur les populations 0, 1, on a, par un calcul rigoureux (2) :

$$(2) \qquad \tau = \frac{1}{k_{10}-k_{01}}.$$

Une autre approximation pour le calcul de τ consiste, si l'on se trouve à une température encore très inférieure à la température caractéristique de vibration, à exploiter le fait que $k_{01} \ll k_{10}$ et $n_1^0 \ll n_0^0$, n_j^0 étant à l'équilibre la population de l'état j. En négligeant n_1^0 devant n_0^0, c'est-à-dire avec $n_0^0 \# N$, on calcule :

$$(3) \qquad \tau = \frac{1}{k_{10}}.$$

On peut se demander quelles sont les approximations intermédiaires quand on considère l états excités. Pour cela définissons $P_{j-1,j}$ comme la probabilité d'une transition de l'état $j-1$ à l'état j lors d'un choc pour une molécule $j-1$ et P comme la probabilité totale, toujours rapportée à un choc, d'une transition $h\nu$ à partir d'un état quelconque vers la translation ou *vice-versa*.

On a alors entre les P et les k les relations suivantes :

$$P_{01} = k_{01}\tau_c, \quad \ldots, \quad P_{j,j+1} = k_{j,j+1}\tau_c.$$

Si l'on tient compte de la probabilité indépendante de trouver une molécule dans l'état j, soit n_j/N, et qu'on somme pour obtenir le nombre

total de transitions :

(4) $$P = \tau_c\left[\frac{n_0^0}{N}k_{01} + \frac{n_1^0}{N}(k_{10}+k_{12}) + \ldots + \frac{n_j^0}{N}(k_{j,j-1}+k_{j,j+1}) + \ldots + \frac{n_l^0}{N}k_{l,l-1}\right].$$

Par ailleurs, les n_j^0 s'expriment, à l'équilibre, en fonction des k :

$$\frac{n_0^0}{n_1^0} = \frac{k_{10}}{k_{01}} = e^{\frac{h\nu}{k\theta}}, \quad \ldots, \quad \frac{n_{j-1}^0}{n_j^0} = \frac{k_{j,j-1}}{k_{j-1,j}} = e^{\frac{h\nu}{k\theta}} \quad \text{et} \quad \frac{n_0^0}{n_j^0} = e^{j\frac{h\nu}{k\theta}};$$

d'où, en posant $K = k_{01}/k_{10} = e^{-h\nu/k\theta}$:

$$\frac{n_0^0}{\sum_{j=0}^{j=l} n_j^0} = \frac{n_0^0}{N} = \frac{1}{1+K+K^2+\ldots+K^j+\ldots+K^l},$$

$$\frac{n_0^j}{\sum_{j=0}^{j=l} n_j^0} = \frac{n_j^0}{N} = \frac{K^j}{1+K+K^2+\ldots+K^j+\ldots+K^l}.$$

En remplaçant les n_j^0 dans (4) par ces valeurs, on obtient :

$$P = \tau_c\left[\frac{k_{01}+K(k_{10}+k_{12})+K^2(k_{21}+k_{23})}{1+K+K^2+\ldots+K^j+\ldots+K^l} + \ldots + \frac{K^j(k_{j,j+1}+k_{j,j-1})+\ldots+K^l k_{l,l-1}}{1+K+K^2+\ldots+K^j+\ldots+K}\right].$$

En utilisant des relations classiques :

$$k_{j,j+1} = (j+1)\,k_{01}, \qquad k_{j,j-1} = j k_{10},$$

on a

$$P = \tau_c k_{01}\left[\frac{1+2K+3K^2+\ldots+lK^{l-1}}{1+K+K^2+\ldots+K^l}\right] + \tau_c k_{10}\left[\frac{K+2K^2+3K^3+\ldots+lK^l}{1+K+K^2+\ldots+K^l}\right],$$

soit encore

$$P = \tau_c \frac{1+2K+3K^2+\ldots+lK^{l-1}}{1+K+K^2+\ldots+K^l}[k_{01}+Kk_{10}] = 2\tau_c k_{01}\frac{1+2K+3K^2+\ldots+lK^{l-1}}{1+K+K^2+\ldots+K^l},$$

Faisons apparaître la quantité :

(5) $$\frac{P}{2\tau_c k_{10}k_{01}} = \frac{1}{k_{10}}\left[\frac{1+2K+3K^2+\ldots+lK^{l-1}}{1+K+K^2+\ldots+K^l}\right],$$

soit encore

(5 *bis*) $$\frac{P}{2\tau_c k_{10}k_{01}} = \frac{\sum_{j=1}^{j=l} j K^{j-1}}{k_{10}\sum_{j=0}^{j=l} K^j}.$$

Nous verrons dans une note ultérieure qu'il convient d'assimiler au temps de relaxation de vibration τ le premier membre de (5 *bis*) quand on tient compte de l états excités.

Mentionnons cependant deux cas particuliers :

— si $l = 1$ (deux états n_0 et n_1) :

$$\tau = \frac{P}{2\tau_c k_{01} k_{10}} = \frac{1}{k_{10}}\left(\frac{1}{1+K}\right) = \frac{1}{k_{10}+k_{01}}$$

qui coïncide avec l'expression (1);

— si $l \to \infty$, on a, en remarquant sur (5) que chaque terme de la somme au numérateur de la parenthèse est la dérivée par rapport à K de chaque terme du dénominateur :

$$\tau = \frac{P}{2\tau_c k_{01} k_{10}} \to \frac{1}{k_{10}}\left[\frac{\frac{1}{(1-K)^2}}{\frac{1}{1-K}}\right] \to \frac{1}{k_{10}-k_{01}}$$

qui coïncide avec l'expression (2).

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) H. O. KNESER, *Ann. Physik*, 16, 1933, p. 360; A. J. RUTGERS, *Ann. Physik*, 16, 1933, p. 350.

(2) L. LANDAU et E. TELLER, *Physik Z. Sowjetunion*, 11, 1937, p. 18.

(*Département de Mécanique, Faculté des Sciences, Paris.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Conductibilité thermique de* UO_2 *à basse température.* Note (*) de MM. **Olivier Béthoux**, **Pierre Thomas** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

Les faibles valeurs de la conductibilité thermique de UO_2 aux basses températures sont dues, entre 10 et 300°K, à la diffusion des phonons par les moments magnétiques des ions U^{4+}. Cette diffusion limite le libre parcours moyen des phonons à une quarantaine d'angströms entre 30 et 300°K.

Nous avons mesuré par une méthode de régime permanent, la conductibilité thermique K_T d'un échantillon d'UO_2 de densité apparente 9,97, obtenu par extrusion et frittage. Les grains mesurent de 5 à 20 μ de diamètre et un examen radiocristallographique montre qu'ils sont formés de cristallites sans distorsion notable, de plus de 1000 Å.

De nombreux pointés entre 3,5 et 100°K et deux mesures isolées à 188 et 294°K conduisent à la courbe de la figure 1; elle se raccorde bien avec une courbe donnée par Flinta ([1]) pour un UO_2 de densité 10,0.

On note tout de suite quelques singularités de cette courbe : au lieu de ne présenter qu'un seul maximum aux environs de $\theta_{0/10}$, elle en présente

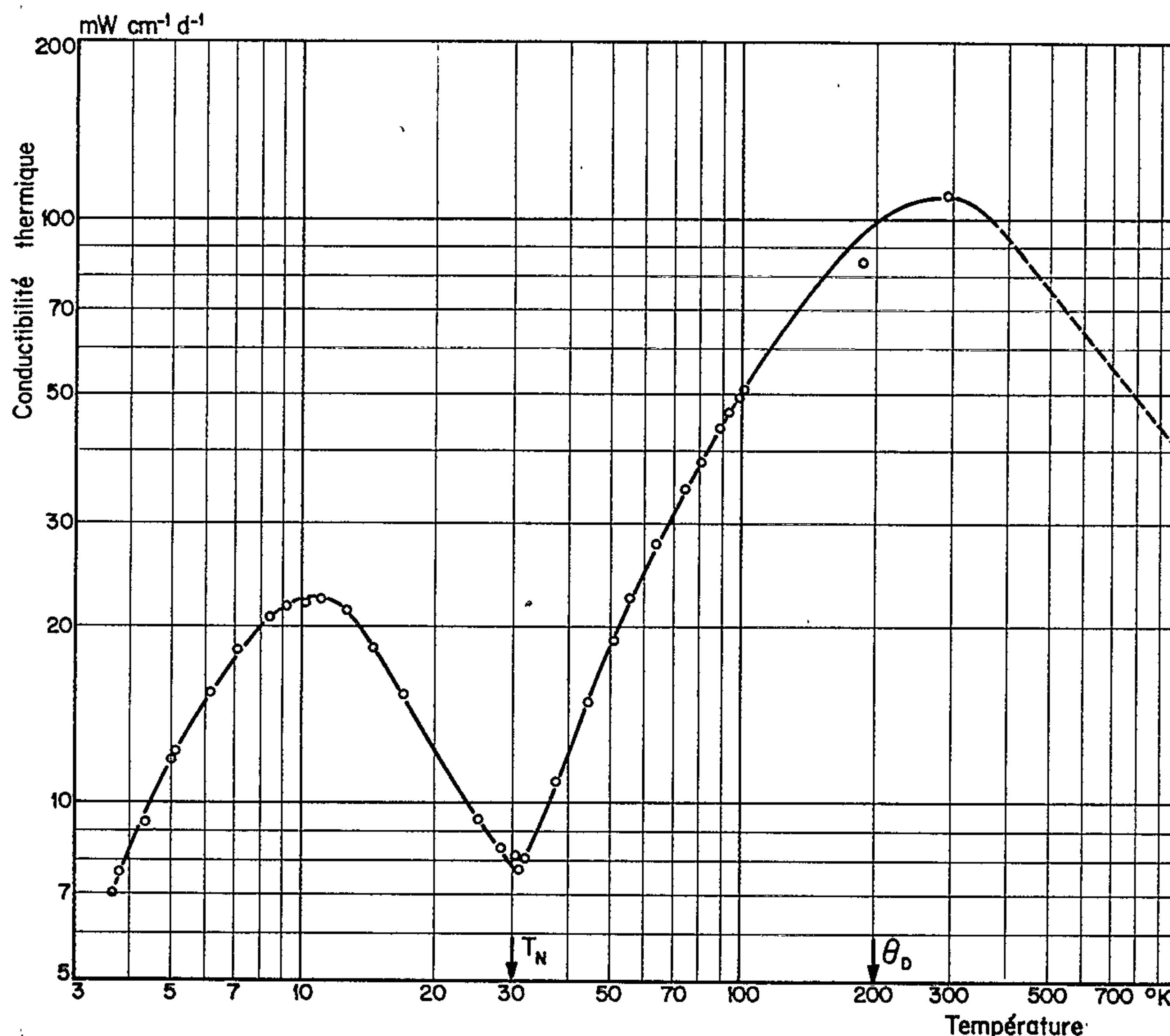


Fig. 1

deux vers 10 et 300°K, séparés par un minimum vers 31°K. Nous allons essayer d'interpréter ces résultats en tenant compte des phénomènes magnétiques qui interviennent dans UO_2.

Pour cela, il est plus commode d'étudier la variation, en fonction de la température, du *libre parcours moyen des phonons*, *l*, calculé à partir de la relation

$$K_T = \frac{1}{3} C v l, \tag{1}$$

où v est la vitesse du son qui varie peu avec la température et que les données mécaniques (²) conduisent à choisir égale à $4{,}2.10^5$ cm.s^{-1}, et C la chaleur spécifique du réseau due aux phonons. Nous avons adopté pour C,

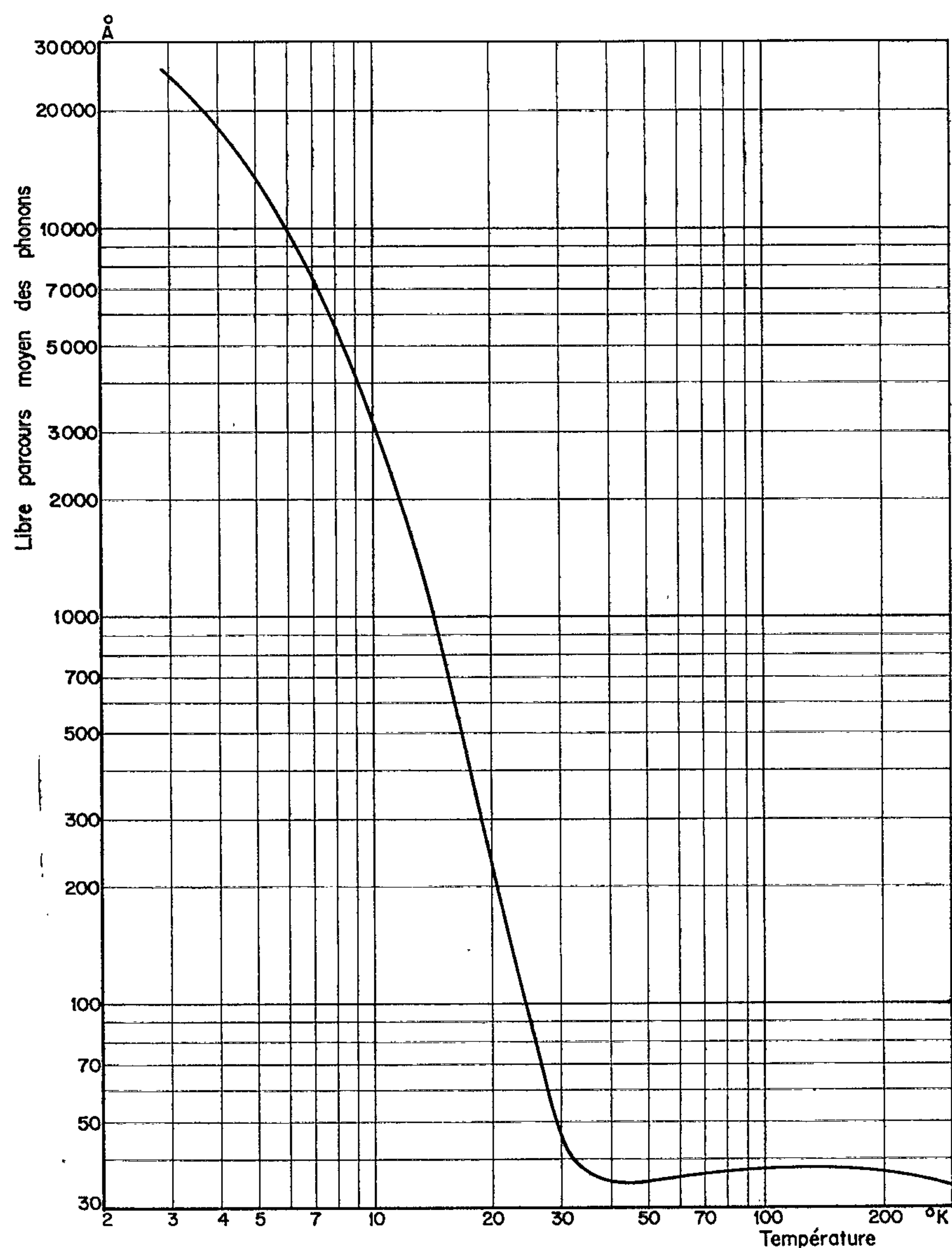


Fig. 2

comme l'ont suggéré Osborne et Westrum ([3]), les valeurs qu'on établit par analogie avec ThO_2, ce qui permet de s'affranchir de l'importante contribution magnétique présente dans la chaleur spécifique de UO_2. La variation thermique de l ainsi calculé, est représentée sur la figure 2. Pour un isolant diamagnétique, l est limité uniquement par la diffusion des phonons par eux-mêmes (processus Umklapp), par les joints de grains et par les divers défauts du réseau et présente une variation régulière avec la température.

Pour UO_2, qui est le siège d'une transformation paramagnétique-antiferromagnétique (4), (5) avec une température de Néel voisine de 30°K [vérifiée sur notre échantillon par Lefèvre (6)], l est également limité par la diffusion des phonons sur les moments magnétiques des ions U^{4+}. On a alors, en première approximation :

$$l^{-1} = l_u^{-1} + l_g^{-1} + l_i^{-1} + l_m^{-1}, \tag{2}$$

où l_u, l_g, l_i et l_m correspondent à chaque type de diffusion évoqué plus haut.

L'examen de la figure 2 montre immédiatement qu'à très basse température, là où les phénomènes magnétiques ne peuvent jouer qu'un rôle négligeable puisque les spins sont ordonnés dans le réseau antiferromagnétique, on trouve pour l une valeur tout à fait comparable aux dimensions des cristallites, compte tenu de l'influence des divers défauts du réseau (termes l_g et l_i). Au contraire, lorsqu'on approche de 30°K, on peut voir une décroissance extrêmement rapide de l mettant bien en évidence le rôle du terme l_m qu'il est donc possible de considérer comme prédominant dès l'instant que l'ordre disparaît parmi les spins. Il reste à interpréter la relative constance de l entre 30 et 300°K. Ceci s'explique bien si le mécanisme de l'interaction entre les phonons et les spins est le processus de diffusion Raman (7) qui doit conduire à une diffusion indépendante de la température.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) J. E. FLINTA, *Thermal conductivity of* UO_2 (*Symposium technique sur les éléments combustibles*, Paris, novembre 1957).
(2) R. W. NICHOLS, *Nucl. Eng.*, 3, n° 2, 1958, p. 329.
(3) D. W. OSBORNE et E. F. WESTRUM, *J. Chem. Phys.*, 21, n° 10, 1953, p. 1884.
(4) W. M. JONES, J. GORDON et E. A. LONG, *J. Chem. Phys.*, 20, n° 4, 1952, p. 695.
(5) A. ARROTT et J. E. GOLDMAN, *Phys. Rev.*, 108, n° 4, 1957, p. 948.
(6) P. LEFÈVRE, Communication personnelle.
(7) J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 57, n° 1, 1940, p. 426.

(*Laboratoire de Basse Température, C.N.R.S., Université de Grenoble* et *Section P.C.B.T. du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Vérifications expérimentales des régions de propagation longitudinale d'ondes à polarisation circulaire droite ou gauche.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli**, **Michel Dagai**, **Lucien Dupas** et **Georges Ichtenko**, transmise par M. Francis Perrin.

On donne les résultats fondamentaux obtenus dans l'étude de la propagation longitudinale d'ondes polarisées linéairement ou circulairement, dans les cas $\omega \lesseqgtr \omega_{ce}$ et $\omega \lesseqgtr \omega_p$.

Dans des Notes antérieures [1], [2], nous avons défini les régions de propagation longitudinale dans le plan (Ne, B) densité électronique, champ magnétique, des ondes à polarisation linéaire ou circulaire droite ou gauche. Les dispositifs expérimentaux, le principe de la méthode de mesure et les premiers résultats (cas $\omega_{\text{sondage}} > \omega_{ce}$, nappe I de la surface de propagation) ont également fait l'objet d'une communication plus détaillée [3].

L'objet de la présente Note est de résumer un ensemble de résultats nouveaux obtenus dans l'exploration de la deuxième nappe (cas $\omega_{\text{sondage}} < \omega_{ce}$). Pour réaliser cette dernière condition, le dispositif déjà décrit [*cf.* [3]] a été complété d'un ensemble de compression, comprenant un banc de condensateur (25 kV, 35 μF), une bobine de compression à 22 tours (Ø = 16 cm, L = 30 cm) et son dispositif de commande et de court-circuit. Il permet la production d'un champ magnétique de 14 kgauss environ, ayant un temps de montée de 30 μs et une durée de 200 μs (avec réduction de 15 % au bout de cet intervalle de temps).

Nous avons pu avec ce montage réaliser les parcours O O′ ou O′1, O′2, O′3, O′4 (*fig.* 1).

On rappelle que les droites limitant les régions de propagation ne sont que des directions asymptotiques, existant physiquement seulement pour un plasma froid et sans collision. Leur traversée correspond à une coupure $\omega_p^2 = \omega_S (\omega_S \pm \omega_{ce})$ ou à une résonance $\omega_S = \omega_{ce}$.

Dans un plasma chaud, les régions sont limitées par des hyperboles admettant ces droites pour directions asymptotiques. Une fenêtre existe alors entre les deux nappes. Il est possible de passer d'une région à l'autre sans trouver de coupure (parcours O′4 par exemple) ou de rencontrer la résonance cyclotron pour des champs magnétiques plus élevés [4].

Résultats expérimentaux. — Les résultats concernant l'effet Faraday (nappe I) ont été déjà publiés [*cf.* [3]]. Ceux concernant l'effet Faraday (nappe II), la propagation des ondes droites et gauche, ainsi que le rayonnement émis à la traversée de la résonance cyclotron, sont donnés dans cette Note sous la forme succinte d'oscillogrammes (*fig* 2, 3 et 4).

Sur la figure 2, on voit en haut des interférogrammes obtenus avec des ondes droites, gauches et linéaires. Le nombre de franges peu différent, s'explique à partir de la faible différence des indices droit et gauche quand

$\omega_S > \omega_{ce}$. Sur la même figure en bas, on voit les interférogrammes obtenus durant deux compressions, suivant le parcours O′ 2. En 2 le champ maximum est 11 kgauss. Il apparaît sur les oscillogrammes que la durée des coupures des rayons droit et gauche n'est pas la même. La cause de cette inégalité est évidente sur le schéma explicatif adjacent.

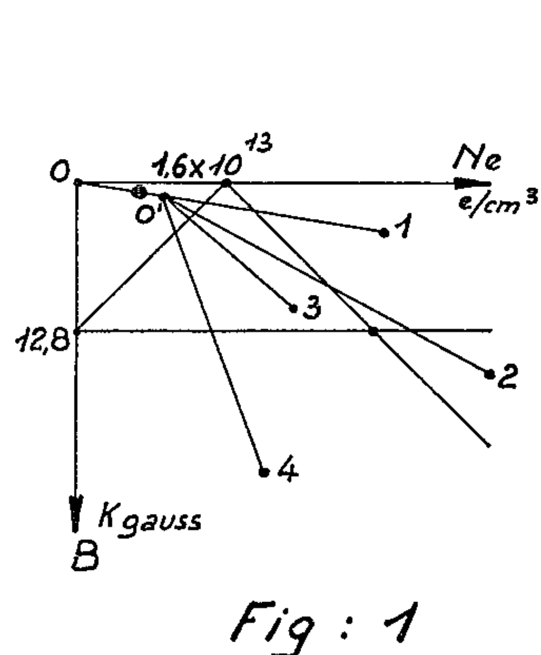
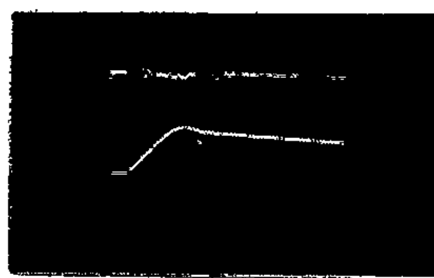
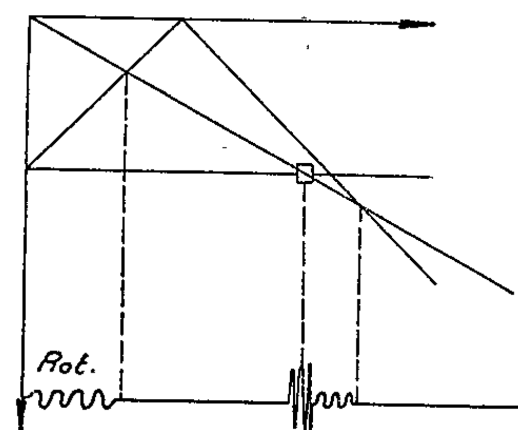


Fig : 1

Rotation nappes I et II

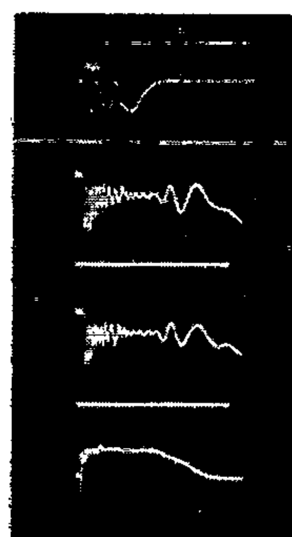




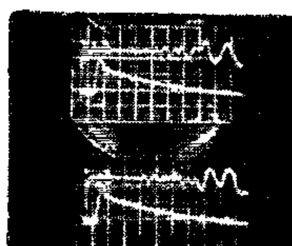
Gaz H^2
pas de décharge initiale
B_o = 280 gauss
p_o = 1,2 × 10^{-3}
t = 20 μ sec/cm
onde linéaire

Fig : 3

Interféromètre longitudinal
Nappe I



Courant 50 Am/cm t = 100 μ sec/cm
Interféromètre Transversal
Gaz Argon
p = 1,6 × 10^{-3}
Interféromètre longitudinal onde gauche t = 100 μ sec/cm
onde droite t = 100 μ sec/cm
onde linéaire t = 50 μ sec/cm



p = 1,6 × 10^{-3}
onde gauche, onde droite: t = 100 μ sec/cm, B_o = 200 gauss

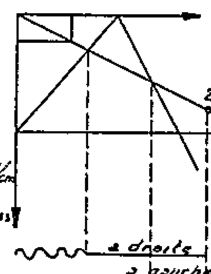


Fig : 2

Sur la figure 3, on voit les enregistrements de l'effet Faraday pour les deux nappes I et II. Ils ont été obtenus expérimentalement en comprimant un gaz initialement très faiblement ionisé (10^9 e/cm³) Le champ maximal de compression est dans ce cas de 14 kgauss. On ne voit pas sur l'oscillogramme le retour complet aux conditions initiales, qui se trouve beaucoup plus loin dans le temps.

Sur la figure 4 enfin, on voit un enregistrement du rayonnement émis longitudinalement quand on traverse la résonance cyclotron. On remarque deux « émissions » correspondant aux deux passages, dans la montée et la descente du champ de compression. On a également noté un rayonnement dans la direction transversale (l'oscillogramme n'est pas donné.)

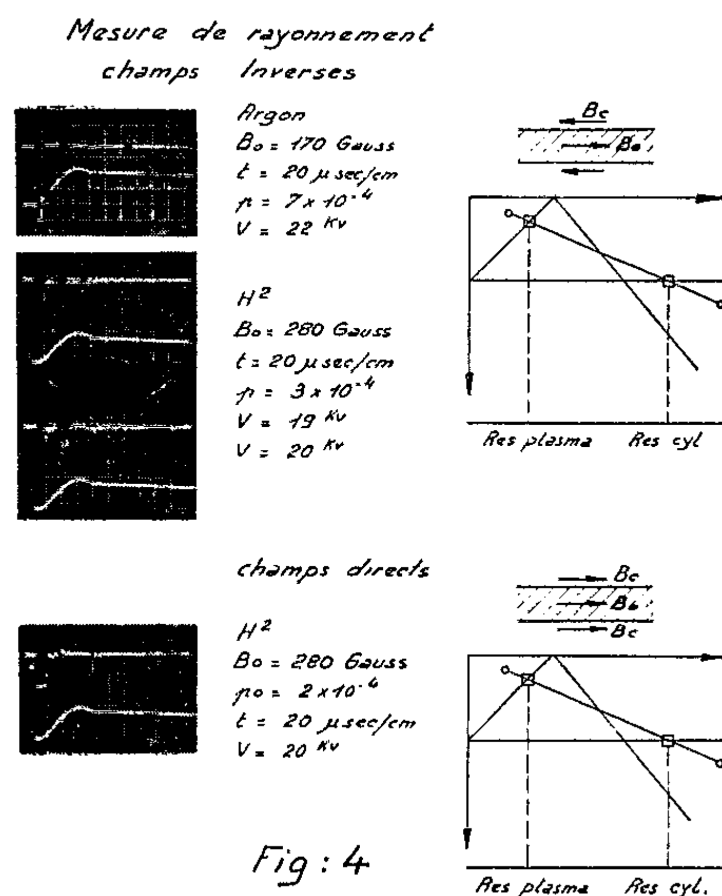


Fig : 4

Conclusions. — On peut résumer les résultats obtenus de la manière suivante :

1° Un plasma dense est transparent à une onde polarisée circulairement à droite, quelle que soit sa densité.

2° Il rayonne longitudinalement et transversalement à la résonance cyclotron.

3° L'effet Faraday est observable également dans la nappe II, mais le signal est difficilement exploitable au voisinage de la résonance.

Les possibilités de ces méthodes longitudinales ne seront bien définies qu'avec la poursuite des mesures. D'ores et déjà, elle nous ont permis la détection des oscillations ioniques ([5]), application qui n'était pas prévue dans l'étude initiale.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) T. Consoli et M. Dagai, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1010.

([2]) T. Consoli, M. Dagai et D. Lepechinski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2813.

([3]) T. Consoli et M. Dagai, *J. Nuclear Energy*, Part. C, avril 1961.

([4]) J. Drummond et D. W. Mahaffey, 13th *Annual Gaseous Electronics Conf.*, octobre 1960.

([5]) T. Consoli, R. Le Gardeur et L. Slama, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1923.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain, étude du titanate de baryum, du quartz et de l'eau liquide.* Note (*) de MM. **Pierre Poinsot, Xavier Gerbaux, Pierre Strimer** et **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Lecomte.

Description d'un spectromètre de dimensions réduites, utilisable, entre 30 et 2600 μ environ. Étude des spectres d'absorption du titanate de baryum, du quartz, de la silice fondue et de l'eau liquide.

1. *Description du spectromètre* (1) (*fig.* 1). — L'appareil se caractérise surtout par ses très petites dimensions choisies pour utiliser au mieux les récepteurs actuels (2). Trois spectromètres de ce type avaient déjà été présentés (3), mais celui-ci apparaît le plus compact, malgré la focale de 15 cm du miroir collimateur. D'autre part, l'appareil apparaît assez robuste pour fonctionner dans toutes les conditions d'inclinaison.

Le dispositif de filtrage de la lumière parasite utilise la réflexion sur trois miroirs dépolis F_2, F_3 et F_7. Il comporte en outre des filtres par transmission : deux lames de polythène noir de 0,1 mm d'épaisseur chacune et 2 mm de quartz fumé. Enfin, un système de caches noirs convenablement disposés permet l'élimination de la lumière parasite de diffusion. Pour les longueurs d'onde supérieures à 100 μ, d'autres filtres doivent être introduits (3).

2. *Vibrations fondamentales du titanate de baryum* (*fig.* 2). — Les vibrations ν_1 et ν_2 étaient déterminées (4) vers 540 cm^{-1} (vibration de valence TiO_I) et 400 cm^{-1} (vibration angulaire O_I—Ti—O_{II}). La vibration ν_3 avait été recherchée entre 30 et 110 cm^{-1}, où l'on n'avait trouvé qu'une bande faible vers 66 cm^{-1} (3). Nous voyons, sur la figure 3, une bande intense vers 196 cm^{-1}.

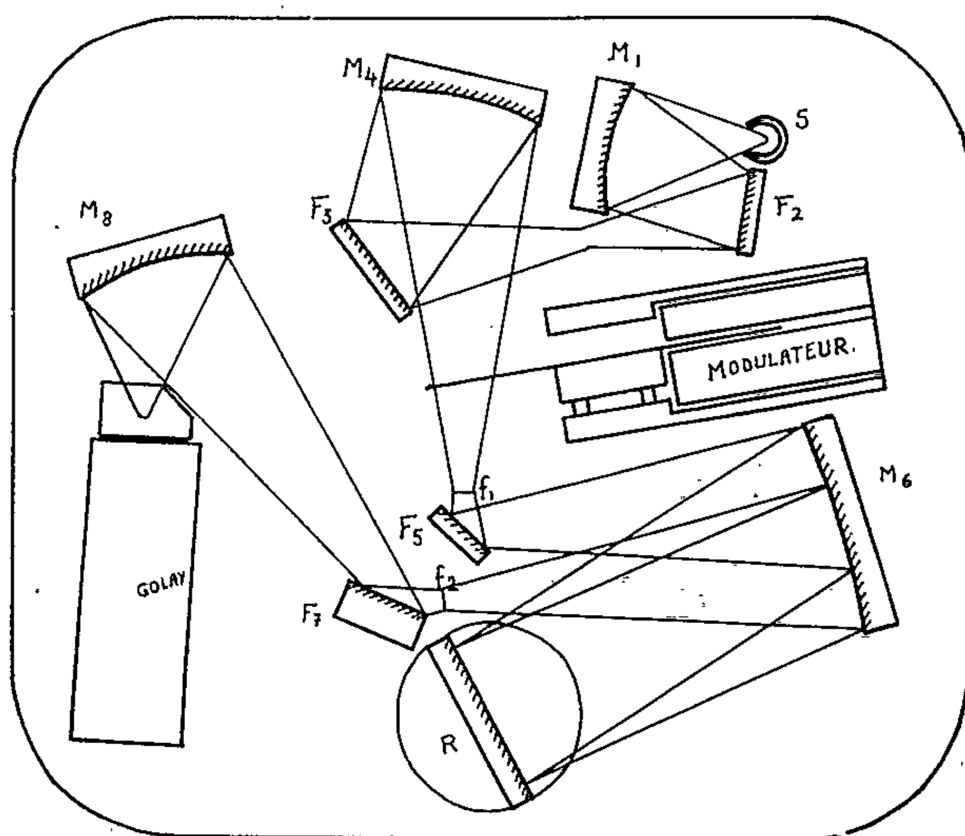


Fig. 1.

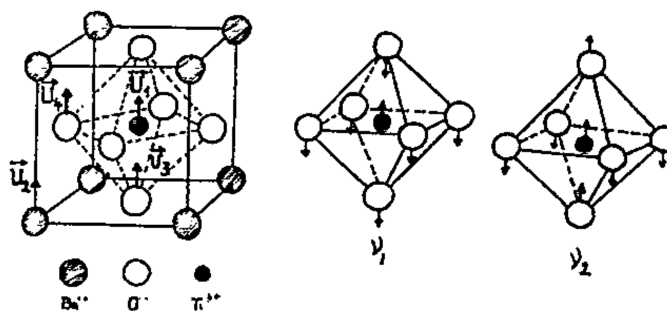


Fig. 2.

Pour interpréter la troisième bande d'absorption, nous avons calculé l'énergie potentielle et l'énergie cinétique de la maille déformée ([5]), en désignant par m_1, m_2, m_3 les masses des atomes Ti, Ba et O respectivement, par U_1, U_2, U_3 et U_4, les élongations de ces atomes, à partir de leurs positions d'équilibre le long de l'axe Oz, et enfin par k_1, k_2 et k_3 les constantes de force pour les liaisons Ti—O, O—O et Ba—O, on a

$$m_1 U_1'' + 2k_1(U_1 - U_3) = 0; \quad m_2 U_2'' - 4k_3(U_4 - U_2) = 0;$$
$$m_3 U_3'' - 4k_2(U_4 - U_3) - 2k_1(U_1 - U_3) = 0; \quad 2m_3 U_4'' + 4k_2(U_4 - U_3) + 4k_3(U_4 - U_2) = 0.$$

En première approximation, on peut admettre que k_1 et k_2 sont infinis, c'est-à-dire considérer le mouvement de translation du groupement TiO_6

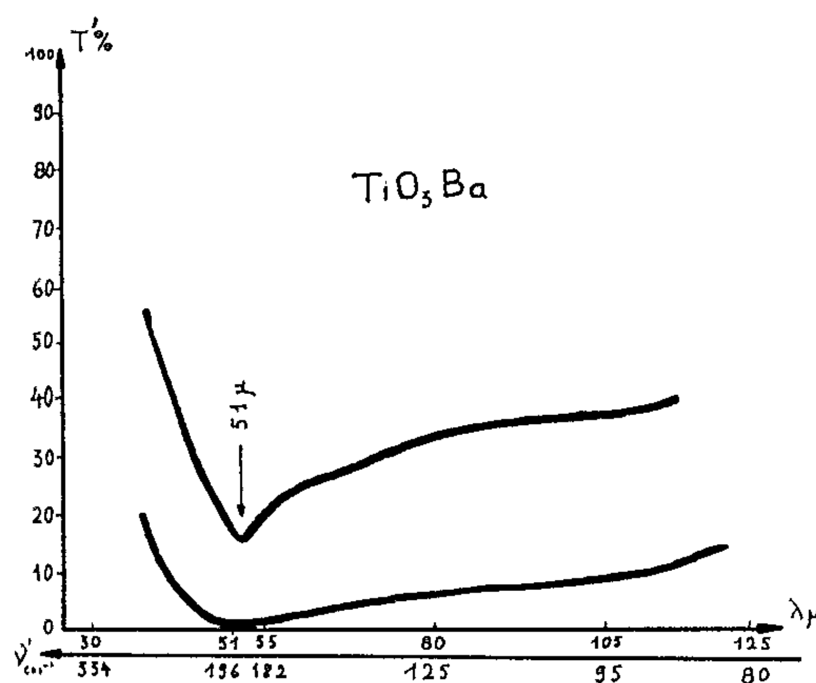


Fig. 3.

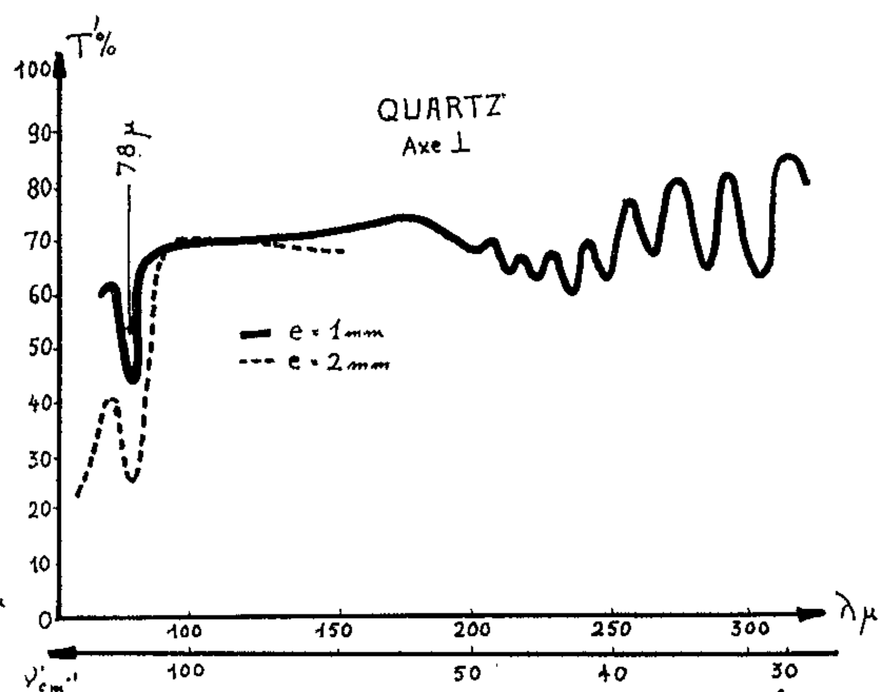


Fig. 4.

par rapport aux ions Ba^{++}. On trouve

$$(1) \qquad \nu_3 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\left[\frac{1}{m_1 + 3m_3} + \frac{1}{m_2}\right] 2k_3}.$$

Or, on sait que, pour un cristal cubique centré, tel que celui du chlorure de césium, la fréquence fondamentale d'antitranslation (98 cm^{-1}) des ions s'écrit ([6])

$$(2) \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) 2k}.$$

En comparant alors les formules (1) et (2), on peut poser $M = m_1 + 3m_3$ et $m = m_2$, si bien qu'on peut interpréter la fréquence ν_3 comme correspondant à une antitranslation de l'entité ionique $(TiO_3)^{--}$ par rapport aux ions B_a^{++}, les deux types d'ions formant une structure cubique centrée, dont la cohésion serait assurée par des forces de constante $k = k_3$, exactement égale à la constante de force de la liaison Ba—O. On voit d'ailleurs que k_3 ($k_3 = 0{,}66.10^5$ dynes/cm) est un peu plus de quatre fois plus grand que k ($k = 0{,}14.10^5$), mais on ne peut guère en tirer de conclusion, vu la différence des masses et des distances interatomiques : M = Cs = 132,8, m = Cl = 35,5, m_2 = Ba = 137,35, $m_1 + 3m_3 = TiO_3$ = 96.

3. *Quartz et silice* (*fig.* 4 et 5). — On voit que vers 65 μ le coefficient d'absorption de la silice ($k = 40\ \text{cm}^{-1}$) est environ 10 fois plus grand que celui du quartz. La bande à 78 μ de celui-ci apparaît non seulement très élargie mais beaucoup plus intense. Les bandes d'interférences permettent de calculer les indices de réfraction du quartz et de la silice entre 70 et 300 μ; ils sont sensiblement égaux et constants dans tout le spectre ($n = 2,2 \pm 0,02$ pour le quartz).

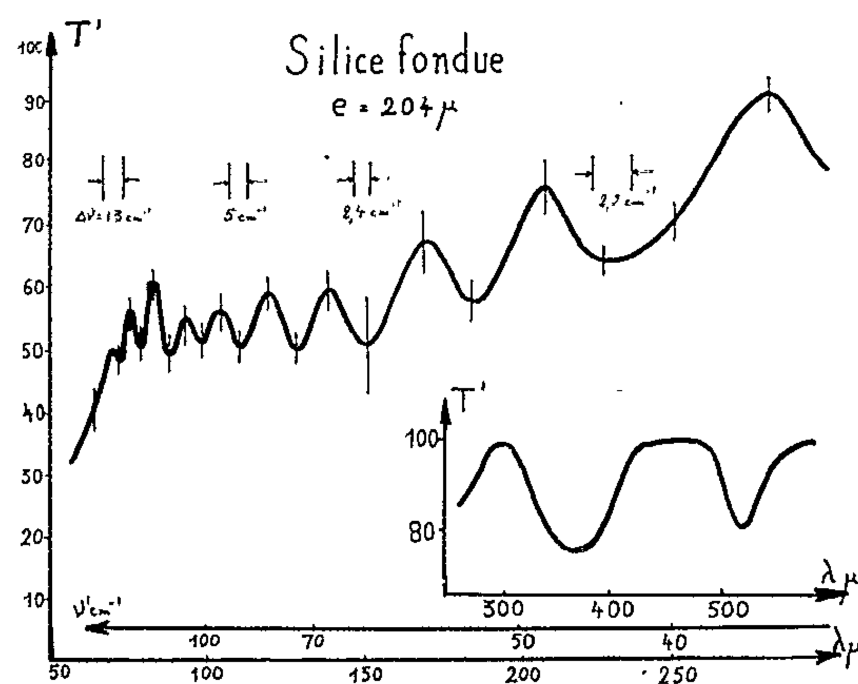


Fig. 5.

4. *Eau liquide.* — Le maximum d'absorption vers 60 μ est en bon accord avec des mesures anciennes de Cartwright et des observations toutes récentes de Yaroslavskii (7).

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) Ce spectromètre a été présenté à l'Exposition française de Moscou (1961).

(2) A. HADNI, *Ann. Phys.*, 1, 1956, p. 765; A. HADNI, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 77.

(3) A. HADNI et E. DECAMPS, *Rev. Univ. des Mines*, 15, 1959, p. 423; A. HADNI, C. JANOT et E. DECAMPS, *Revue d'Optique*, 38, 1959, p. 463; M. PAILLETTE, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy 1959; P. DELORME et A. HADNI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1299.

(4) LAST, *Technical Report* 106, Laboratory for Insultation Research, M. I. T., 1956; A. HADNI et R.-L. MICHEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2602.

(5) MICHEL, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1959.

(6) BARNES, *Z. Physik*, 75, 1932, p. 723.

(7) N. G. YAROSLAVSKII, *Optics and spectroscopy*, 10, 1961, p. 278.

(*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences de Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Propriétés thermodynamiques du trichlorure de phosphore entre* 273 *et* 1000°K. Note (*) de M. **Vincenzo Lorenzelli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain du trichlorure de phosphore, à l'état gazeux. Calcul des valeurs des fonctions thermodynamiques entre 273,16 et 1000°K par la méthode classique, à partir des données moléculaires fournies par les microondes et des fréquences expérimentales attribuées aux vibrations fondamentales.

A. Il est possible de calculer, avec une grande exactitude, les valeurs des fonctions thermodynamiques des molécules à l'état gazeux à partir des données moléculaires obtenues par les spectres infrarouge et Raman. Les valeurs calculées de cette façon sont parfois plus précises que celles qui se déterminent par les mesures thermiques directes (en général difficiles et fastidieuses, quand elles ne sont pas impossibles).

Il n'existe pas, dans la bibliographie, de mesures expérimentales récentes des valeurs des fonctions thermodynamiques du trichlorure de phosphore : en effet on ne saurait guère faire confiance aux anciennes mesures de Regnault ([1]), d'ailleurs limitées aux valeurs moyennes de la chaleur spécifique dans un intervalle de température assez réduit.

Nous avons récemment mesuré le spectre d'absorption infrarouge du trichlorure de phosphore à l'état gazeux, à l'aide d'un spectrographe à réseau à grand pouvoir de résolution, qui nous a permis de déceler le contour des bandes d'absorption, et de les attribuer aux différents modes de vibration, en admettant pour la molécule une symétrie C_{3v}. La molécule possède six modes de vibration, dont deux doublement dégénérés : soit quatre fréquences actives à la fois en Raman et en infrarouge.

Les fréquences expérimentales sont données dans le tableau I, avec leurs attributions et les valeurs des constantes de force de la molécule, que nous avons calculées en employant une fonction potentielle à quatre constantes, développée par Howard et Wilson ([2]).

Tableau I.

Infrarouge [Lorenzelli et Möller ([3])] (cm⁻¹).	Raman [Nielsen et Ward ([4])] (cm⁻¹).	Attribution.	Constantes de force ($\times 10^{-4}$ dynes/cm).
504 ∥ F	514 (8 *vd*)	ν_1 (A)	k_1 20,7
482 ⊥ *m*	482 (3 *d*)	ν_3 (E)	k'_1 1,69
252 ∥ F (*)	256 (10)	ν_2 (A)	k_δ/l^2 3,36
(198) ⊥ (**)	184 (10)	ν_4 (E)	k'_δ/l^2 0,413

(*) A cet endroit se trouve aussi le deuxième ordre de la région de 500 cm⁻¹ dans le spectre donné par le réseau. L'indication de l'intensité de cette bande ne saurait donc être garantie.

(**) La fréquence fondamentale ν_4, qui se trouve au delà de notre région d'étude, a été évaluée à partir de son premier harmonique $2\nu_4$, que nous avons mesuré à 395 cm⁻¹.

La connaissance des fréquences fondamentales, à l'état gazeux, nous permet de calculer les valeurs des fonctions thermodynamiques.

Dans ce qui suit les notations sont celles de Taylor-Glasstone [5].

B. Nous avons utilisé la méthode standard développée par Herzberg [6]. Admettant certaines conditions simplificatrices (indépendance de vibration et rotation, harmonicité des vibrations), on obtient, pour les quatre fonctions principales d'un rotateur symétrique considéré comme rigide, les expressions suivantes :

$$C_p^0 = 4R + C_{p,v}^0,$$
$$H^0 = E_0^0 + 4RT + H_v^0,$$
$$S^0 = 2{,}2868(8\log_{10}T + 3\log_{10}M + \log_{10}I_a I_b^2 - 2\log_{10}\sigma) - 7{,}6973 + \frac{H_v^0}{T} - \frac{F_v^0 - E_{0,v}^0}{T}$$
$$-\frac{F^0 - E_0^0}{T} = S^0 - \frac{H_v^0}{T} - 4R;$$

M, masse de la molécule en unités de masses atomiques;

I_a, moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe de symétrie (en u. m. a. × Å²);

I_b, moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie;

ρ, nombre de symétrie.

Les termes vibrationnels peuvent, avec les hypothèses admises, s'exprimer comme somme de contributions dues aux différentes oscillations fondamentales, à savoir :

$$C_{p,v}^0 = \sum_i \frac{C_{p,\nu_i}^0}{d_i}, \qquad H_v^0 = \sum_i \frac{H_{\nu_i}^0}{d_i}, \qquad -\frac{F_v^0 - E_{0,v}^0}{T} = \sum_i -\frac{F_{\nu_i}^0 - E_{0,\nu_i}^0}{d_i T},$$

où d_i est le degré de dégénérescence de la vibration fondamentale de fréquence ν_i.

Les calculs sont très simplifiés par l'emploi de tables [par exemple celles publiées par Aston [5]], qui donnent les valeurs de C_{p,ν_i}^0, de $H_{\nu_i}^0/T$ et de $-(F_{\nu_i}^0 - E_{0,\nu_i}^0)/T$, en fonction de ν_i/T.

C. L'étude par les microondes [7] a confirmé, pour le trichlorure de phosphore, une structure pyramidale symétrique du type YX_3, avec un angle $\alpha = \widehat{XYX} = 100°6' \pm 20'$, et une distance $Y - X = 2{,}043 \pm 0{,}003$ Å. Grâce à ces données, nous avons pu calculer les valeurs des deux moments d'inertie de la molécule $I_a = 347{,}9$ (u.m.a.) × Å² et $I_b = 195{,}6$ (u.m.a.) × Å².

Le tableau II donne les valeurs calculées pour les fonctions thermodynamiques à différentes températures (y compris celle d'ébullition, É 73,5°C) entre 273,16 et 1 000°K : elles se réfèrent à un gaz idéal à 1 atm.

A part les quelques mesures expérimentales de Regnault déjà citées, on doit signaler que D. M. Yost et T. F. Anderson [8] ont calculé l'entropie virtuelle S^0 à 298°K, à l'aide des fréquences Raman pour l'état liquide

et des grandeurs moléculaires fournies par la diffraction électronique. Ils donnent une valeur $S^0_{298} = 74,7$ cal.degré$^{-1}$.mole^{-1} avec une grande incertitude ($\pm$ 3 cal.degré$^{-1}$.mole^{-1}), faute d'avoir employé les fréquences de la molécule libre à l'état gazeux.

TABLEAU II.

T(K°) Fonction (cal.deg^{-1}.mole^{-1})	273,16.	298,16.	346,66. (p.e.)	400.	500.	600.	700.	800.	900.	1000.
C^0_p	16,8	17,2	17,8	18,2	18,8	19,1	19,3	19,4	19,5	19,6
$\frac{H^0_0 - E^0_0}{T}$	12,4	12,8	13,5	14,1	15,0	15,6	16,1	16,5	16,9	17,1
S^0	72,9	74,4	77,1	79,6	83,8	87,2	90,2	92,8	95,1	97,1
$-\frac{F^0 - E^0_0}{T}$	60,5	61,6	63,6	65,6	68,8	71,6	74,1	76,2	78,2	80,0

Dans notre cas, la haute précision des fréquences et des données moléculaires dont nous disposions, nous permettent de calculer une incertitude de $\pm$ 1 % pour les valeurs obtenues.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Springer-Verlag, Berlin, II, 1923, p. 1255; *ibid.* Ew. I, p. 690.
(2) J. B. HOWARD et E. B. WILSON, Jr, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 630.
(3) V. LORENZELLI et K. D. MÖLLER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1980.
(4) J. R. NIELSEN et N. E. WARD, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 81.
(5) H. S. TAYLOR et S. GLASSTONE, *A Treatise on Physical Chemistry*, Van Nostrand, New York, 1942.
(6) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1945, p. 501-530.
(7) P. KISLIUK et C. H. TOWNES, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1109.
(8) D. M. YOST et T. F. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 624.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Différences entre probabilités d'absorption de la lumière verte par les quatre sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental* $^4A_2$ *du rubis*. Note de M. **Jean Margerie**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les quatre sous-niveaux de l'état fondamental du Cr^{+++} dans le rubis ont des probabilités d'absorption optique différentes dans la bande large $^4A_2 \to {}^4F_2$. Ces différences permettent de détecter optiquement les résonances paramagnétiques en observant les variations d'intensité d'un pinceau de lumière verte qui a traversé l'échantillon.

On a détecté la résonance magnétique de l'état fondamental d'un atome alcalin dans une vapeur orientée en étudiant la variation de son coefficient d'absorption pour une raie de résonance optique ([1]), ([2]). La méthode a été étendue par Wieder ([3]) à l'étude de l'état fondamental d'un ion dans un cristal. On s'est demandé ([4]) si, dans ce dernier cas, la même technique ne pourrait pas être utilisée en remplaçant les raies fines employées jusqu'ici par une bande d'absorption large, comme en présentent de nombreux ions paramagnétiques dans des cristaux : il suffirait que les différents sous-niveaux de l'état fondamental absorbent avec des intensités différentes la lumière dans la bande choisie. L'expérience décrite ci-dessous montre qu'il en est bien ainsi dans le cas particulier de la bande verte ([5]) ($^4A_2 \to {}^4F_2$) du rubis (Cr^{+++} dans Al_2O_3).

La figure 1 donne un schéma des niveaux d'énergie en jeu, le rubis étant supposé placé dans un champ magnétique de 960 Oe, parallèle à son axe optique.

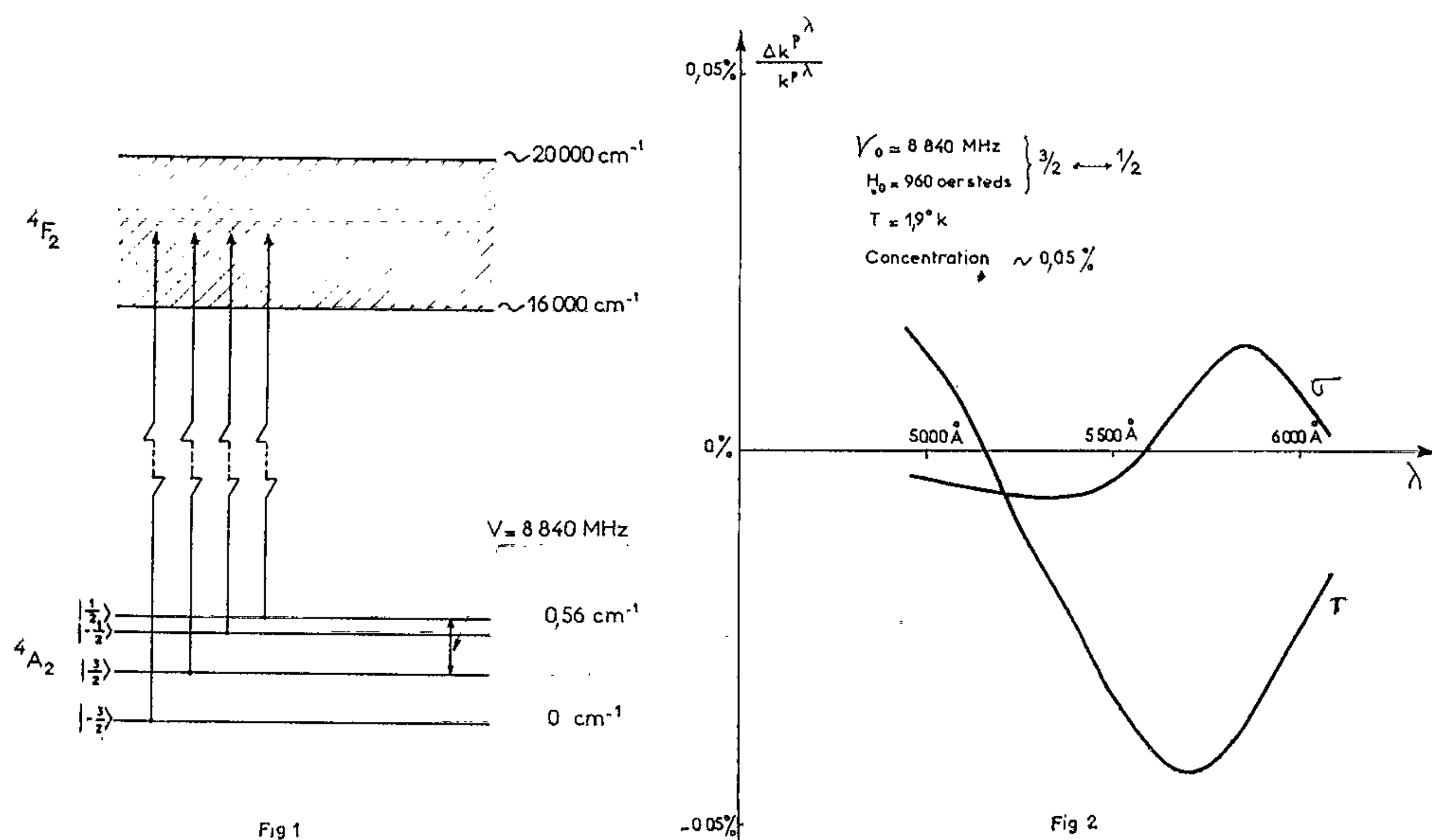
On opère à 1,9°K. Dans ces conditions, les quatre sous-niveaux fondamentaux ont des populations très nettement différentes : 31, 26, 22 et 21 % respectivement comme il résulte de la valeur du facteur de Boltzmann. Si l'on sature une résonance électronique de Cr^{+++}, par exemple la résonance $|1/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ qui, dans les conditions ci-dessus, a lieu à 8 840 MHz, on modifie les populations de ces quatre sous-niveaux. Soit $k^{p\lambda}$ le coefficient d'absorption de l'échantillon pour une lumière verte de polarisation p et de longueur d'onde λ. Nous étudions les variations éventuelles de $k^{p\lambda}$ lorsqu'on sature la résonance paramagnétique. $k^{p\lambda}$ ne changera pas ([4]) si les coefficients d'absorption individuels $k_i^{p\lambda}$ des quatre sous-niveaux de l'état fondamental sont les mêmes. Au contraire, il changera en général si ces coefficients sont différents les uns des autres.

L'expérience a été faite sur un rubis contenant environ 0,05 % en poids de Cr^{+++}. Il était traversé, perpendiculairement à l'axe optique, par un pinceau lumineux provenant d'une lampe à incandescence suivie d'un filtre interférentiel de largeur de bande 100 Å et d'un polaroïd permettant de choisir la polarisation $p = \sigma$ (ordinaire) ou π (extraordinaire). La puissance de microondes est hachée en créneaux carrés à 0,5 Hz.

La fréquence des microondes est fixe. On balaie lentement le champ magnétique directeur de sorte à parcourir la résonance 960 Oe en 10 mn environ.

On cherche, dans la lumière transmise à travers l'échantillon, une composante modulée à 0,5 Hz. On constate que cette composante existe et passe par un maximum à résonance. Cela permet de déterminer la variation $\Delta k^{p\lambda}/k^{p\lambda}$ du coefficient d'absorption quand on sature la résonance $|3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$.

L'effet observé varie à la fois avec p et avec λ (*fig.* 2). Il a également été détecté : 1° sur d'autres résonances de Cr^{+++} dans le même échantillon; 2° avec un rubis à 0,17 % de Cr^{+++}. L'étude expérimentale se poursuit actuellement.



Il est difficile de remonter des variations globales $\Delta k^{p\lambda}/k^{p\lambda}$ observées aux valeurs des quatre $k_i^{p\lambda}$ ([6]). Il faudrait connaître les six temps de relaxation thermique entre les quatre sous-niveaux Zeeman de $^4A_2$ pris deux à deux. Nous estimons que la différence des $k_i^{p\lambda}$ entre eux est de l'ordre de 1 % pour les longueurs d'onde et les polarisations les plus favorables.

La bande verte du rubis est de nature dipolaire électrique, mais elle est interdite par la règle de Laporte (les états $^4A_2$ et $^4F_2$ sont tous les deux pairs). On explique ([5]) l'existence de la transition par l'intervention de la partie impaire du champ cristallin qui mélange à $^4F_2$ et $^4A_2$ des états impairs plus excités. Or, ni le champ cristallin, ni l'opérateur dipôle électrique ne font intervenir le spin. Et l'état fondamental $^4A_2$ est,en excellente approximation, un état pur de spin. Donc, les probabilités d'absorption seront les mêmes pour les quatre sous-niveaux de $^4A_2$ si l'on suppose que les douze fonctions d'onde d'ordre zéro de $^4F_2$ sont également probables

en chaque point de la bande d'énergie 16 000-20 000 cm^{-1}. Cette hypothèse semblait plausible, *a priori*, vu la grande largeur de la bande en question et la petitesse des constantes K de champ cristallin trigonal (— 350 cm^{-1}) et ζ de couplage spin-orbite (140 cm^{-1}). Cependant, elle est démentie par l'expérience qui révèle, au contraire, une sorte de « structure » ([7]) du niveau très large $^4F_2$. Nous ne comprenons pas, actuellement, le détail de l'effet. Nos calculs mènent à des valeurs de $\Delta k/k$ environ dix fois trop petites et dont la variation avec λ ne ressemble pas à celle de la figure 2.

La petitesse de l'effet, dans le cas présent, est liée à l'absence de moment orbital dans l'état fondamental et au fait que les états fondamentaux et excités ont même multiplicité de spin ([5]). Si l'une de ces deux conditions se trouvait violée, on pourrait observer des différences d'absorption beaucoup plus importantes entre les différents sous-niveaux fondamentaux d'un ion paramagnétique.

Ce type d'expériences peut sans doute être étendu à un grand nombre de cristaux contenant des ions de transition et apporter : 1° une méthode supplémentaire pour y détecter la résonance paramagnétique de l'état fondamental; 2° des renseignements concernant les fonctions d'onde et la structure éventuelle de l'état excité.

([1]) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1487.

([2]) W. E. BELL et A. L. BLOOM, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1559.

([3]) I. WIEDER, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 468.

([4]) J. BROSSEL, *Quantum Electronics*, Columbia University Press, 1960, p. 81.

([5]) S. SUGANO et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1958, p. 880 et 899.

([6]) Pour raison de symétrie, il est très probable que $k^{p\lambda}_{-3/2} = k^{p\lambda}_{3/2}$ et que $k^{p\lambda}_{-1/2} = k^{p\lambda}_{1/2}$ lorsqu'on éclaire perpendiculairement à l'axe optique du cristal et au champ magnétique directeur. Cela réduit à un le nombre de paramètres à déterminer : $(k^{p\lambda}_{3/2} - k^{p\lambda}_{1/2})/k^{p\lambda}_{3/2}$.

([7]) Ayant opéré avec des filtres de 100 Å de bande passante, nous n'avons obtenu qu'une courbe $\Delta k/k = f(\lambda)$ « moyennée ». Il serait intéressant de reprendre l'expérience avec une résolution meilleure pour voir si la courbe présente des « accidents » supplémentaires liés à la structure du niveau $^4F_2$.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Lien entre l'écrouissage par onde de choc supérieure à 130 kb et le changement de phase* $\alpha \rightarrow \gamma$ *dans le fer.* Note (*) de M. **Jean Jacquesson**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre expérimentalement par étude métallographique que la transformation induite dans le fer, par une onde de choc de 130 kb, est en rapport direct avec l'aptitude du métal au changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ à la pression atmosphérique.

1. Problème. — Lorsqu'on soumet un acier doux ordinaire à une onde de choc créée par un explosif assez puissant, il est connu [1] qu'une attaque macrographique (réactif de Fry) fait apparaître dans le métal au contact de l'explosif une zone nettement définie d'aspect micrographique particulier.

C. S. Smith [2] a montré que cette zone était créée aux pressions dynamiques supérieures à 130 kb pour lesquelles Minshall [3] a détecté une décomposition du front de l'onde de choc. C'est pourquoi on est conduit à supposer l'existence, à cette pression, d'une transformation thermodynamique du fer α.

L'une des hypothèses émises admet qu'il s'agit du changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ [4], bien que l'existence de la phase γ n'ait jamais été détectée. C'est cette hypothèse que nous étudions ici.

2. Mode d'investigation. — Si l'effet de zone est lié à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, la frontière interne de cette zone correspond, dans l'onde de choc qui s'amortit avec la distance, aux conditions exactes de la transformation. La position de cette frontière doit alors être fonction des éléments influençant cette transformation.

On a soumis à un explosif identique, diverses éprouvettes d'acier doux recuit contenant en proportions variables du nickel (gammagène), puis du chrome et de l'aluminium (alphagènes). Les différences d'impédances de choc entre ces différents aciers sont très faibles de sorte qu'on peut considérer les pressions initiales de choc comme identiques.

Ce choc est appliqué à la partie supérieure de l'éprouvette prise cylindrique et enrobée dans un cylindre d'acier doux ordinaire.

3. Résultats expérimentaux. — *a. Ferronickels :* 16 NC 6 (Ni, 1,5 %; C, 0,16 %; Cr, 1 %); 15 NC 12 (Ni, 3 %; C, 0,15 %; Cr, 1 %); 37 NC 17 (Ni, 4,25 %; C, 0,37 %; Cr, 1,35 %).

Ferrochromes : Z 10 C 13 (Cr, 13 %; C, 0,1 %); Z 8 C 17 (Cr, 17 %; C, 0,08 %) (*fig.* 1 *b* et *c*).

Pour ces fers alliés la transformation A_3 existe à la pression atmosphérique. On constate, comme pour le fer Armco (*fig.* 1 *a*), l'apparition d'une zone qui présente un tassement considérable, liée à un amortissement élevé de l'onde de choc [5], [6]. Les rayons X ne révèlent pas de phase autre

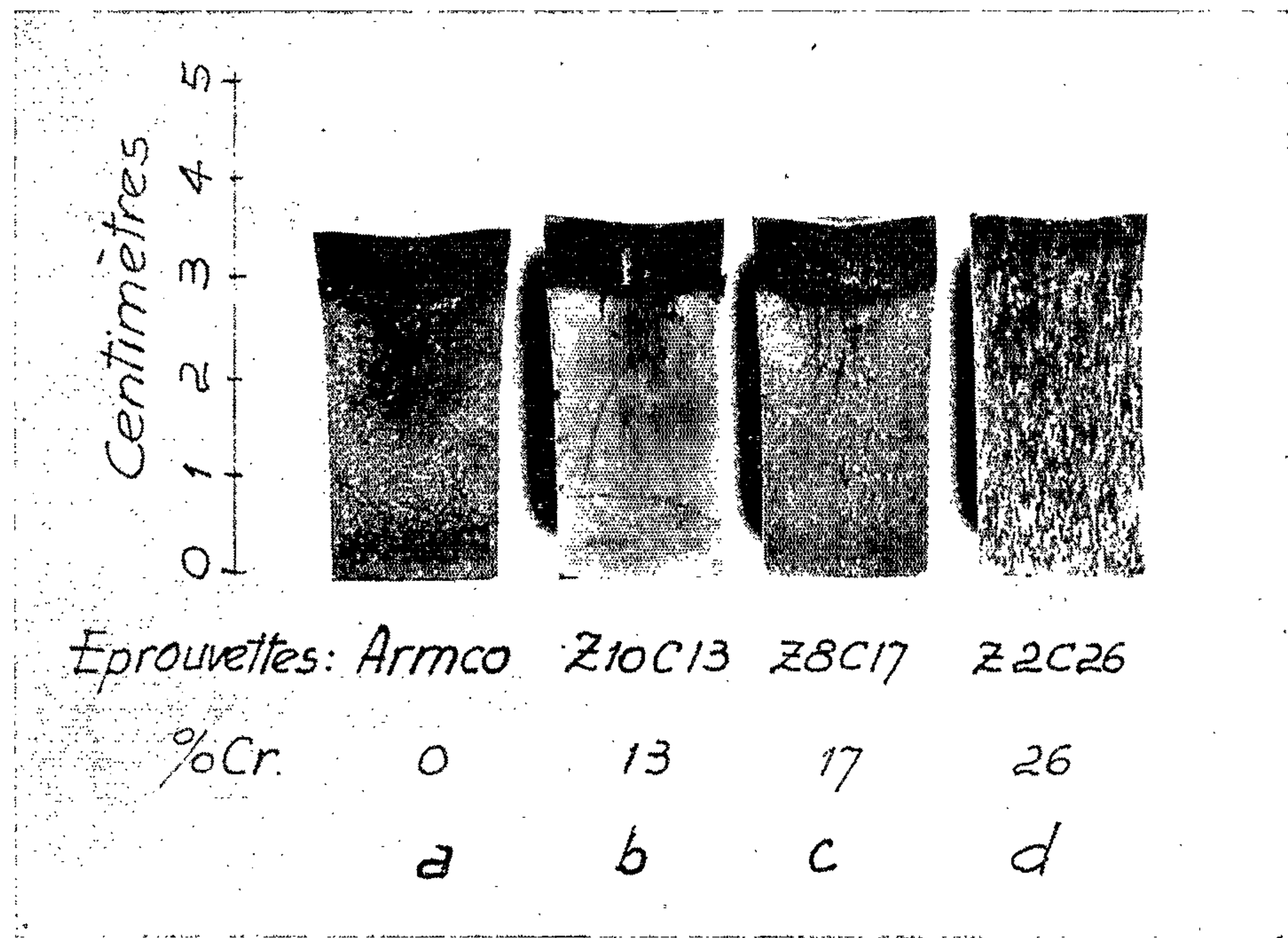

Centimètres
0
1
2
3
4
5
Éprouvettes: Armco Z10C13 Z8C17 Z2C26
%Cr. 0 13 17 26
a b c d

Fig. 1.

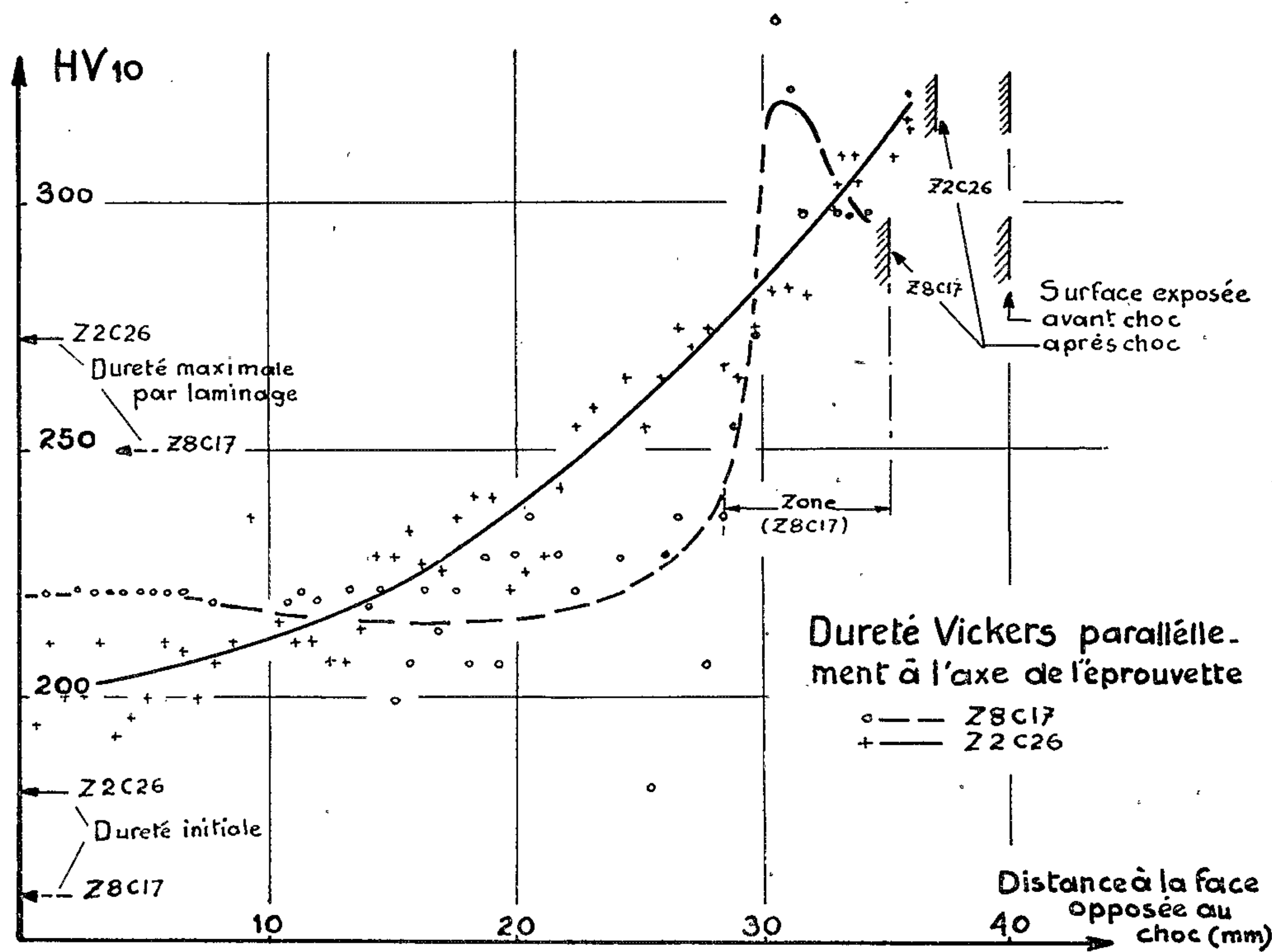

HV10
300
250
200
Z2C26
Dureté maximale par laminage
Z8C17
Z2C26
Dureté initiale
Z8C17
Z2C26
Z8C17
Surface exposée
avant choc
après choc
Zone (Z8C17)
Dureté Vickers parallèlement à l'axe de l'éprouvette
Z8C17
Z2C26
10
20
30
40
Distance à la face opposée au choc (mm)

Fig. 2.

que la phase α. Compte tenu du tassement qui varie avec la nature de l'éprouvette, l'épaisseur de métal initial intéressé par la zone est sensiblement la même dans tous les essais.

b. Ferrochrome : Z 2 C 26 (Cr, 26 %; C, 0,02 %) (*fig.* 1 *d*).

Ferroaluminium : 4 A 18 (Al, 4,58 %; C, 0,04 %; Mn, 0,30 %; Si, 0,05 %).

Ces métaux ne présentent pas de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ à la pression atmosphérique, on ne constate pas après tir, de formation de zone, le tassement, bien que globalement de même ordre que précédemment, décroît par contre régulièrement avec la distance. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus sur le cuivre qui ne présente pas de transformation et pour lequel l'amortissement de l'onde est bien moindre que dans le fer ([5]).

L'étude de la dureté en fonction de la distance au choc qui fait apparaître une brusque chute de ce paramètre en frontière de zone confirme qu'une telle frontière définie disparaît lorsque l'attaque chimique ne révèle pas de zone (*fig.* 2). La dureté maximale reste néanmoins supérieure à celle que peut donner un écrouissage par laminage, ce qui n'est pas le cas dans le cuivre ou l'acier 18/8.

4. Conclusion. — Pour les aciers étudiés, il y a concomitance entre l'aptitude du métal au changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ et l'existence de l'effet de zone. Cet effet de zone étant créé par des ondes de choc supérieures à 130 kb, il semble donc que la transformation qu'induisent de telles ondes dans le fer α soit directement liée au changement $\alpha \rightarrow \gamma$ de ce métal.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

([1]) J. S. Rinehart et J. Pearson, *Behaviour of metals under impulsive loads*, A. S. M., Cleveland, 1954.

([2]) C. S. Smith, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 574.

([3]) S. Minshall, *J. Appl. Phys.*, 26, nº 4, 1955, p. 463.

([4]) D. Bancroft, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 291-298.

([5]) J. Jacquesson, *Colloque international C. N. R. S. sur les ondes de détonation*, Paris, 28 août-2 sept. 1961 (Discussion).

([6]) S. Katz et R. E. Peterson-Poulter, Laboratories Tech. Rep. 010-55, Stanford Research Institute, 1955.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, E.N.S.M.A., Faculté des Sciences, Poitiers.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption dipolaire Debye de liquides organiques congelés renfermant les liaisons* C=O, S=O *ou* NO_2; *cas des acétylacétates.* Note (*) de Mme **Marie Freymann**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'absorption dipolaire Debye des cristaux ioniques (1) et des semi-conducteurs minéraux (2) a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux (3); le concept de défauts de réseau a permis d'en rendre compte (en adjoignant éventuellement le rôle des changements de phase). Nous essayons actuellement d'étendre ce travail au cas de composés organiques (solides ou liquides congelés).

1. Quelques travaux dispersés ont déjà été effectués dans ce sens (4), (5), (6); nous rappellerons également nos études sur la thiourée, le camphre naturel ou synthétique et la fenchone, ainsi que sur le thiofène (7). Ces recherches préliminaires nous ont conduite à généraliser le problème en recherchant *le rôle des doubles liaisons, notamment celles du type* X=O, sur l'apparition de l'absorption dipolaire.

Type C=O : *Aldéhydes* (éthanal, paraldéhyde, aldéhyde benzoïque, furaldéhyde); *Cétones* (fenchone, camphres, cyclohexanone); *Esters* (acétylacétate de méthyle ou d'éthyle; benzoate de méthyle; salicylate de méthyle).

Type S=O : Diméthylsulfoxyde.

Type NO_2 : Nitroéthane, nitropropane.

La figure 1 donne trois exemples typiques de courbes reliant ε' ou tg δ à la température (fréquence de mesure : 100 kHz); on notera que l'intensité des phénomènes est particulièrement marquée pour l'aldéhyde benzoïque, comme d'ailleurs pour l'acétylacétate de la figure 2.

Dans la plupart des substances précitées on observe, plus ou moins intenses, les phénomènes suivants :

1° Existence d'un maximum de la courbe tg δ (T) [liée à une variation rapide de la courbe ε'(T)], phénomène présentant une certaine analogie avec l'absorption dipolaire des semi-conducteurs. Toutefois, d'une part, les « bandes » obtenues ont généralement une faible largeur (C_6H_5CHO, 8° à mi-hauteur), d'autre part, on note une chute brusque de ε' (après le maximum de tg δ).

2° Le maximum de tg δ se déplace légèrement vers les températures élevées, quand la fréquence augmente [exemple : *fig.*, 1 $(CH_3)_2SO$]; en essayant d'utiliser la relation $\nu_c = A \exp - U/kT$, on trouve des énergies d'activation de l'ordre de 1 eV (ou davantage).

3° Les phénomènes dipolaires précédents semblent liés à l'existence d'un (ou plusieurs) changement de phase (se produisant à température plus élevée et manifestant leur effet lors du refroidissement).

4° Ces changements de phase (solide-solide ou solide-liquide) se traduisent par une brusque élévation de ε′ (et une anomalie de tg δ), lorsque la température s'élève, en passant par le point de transition.

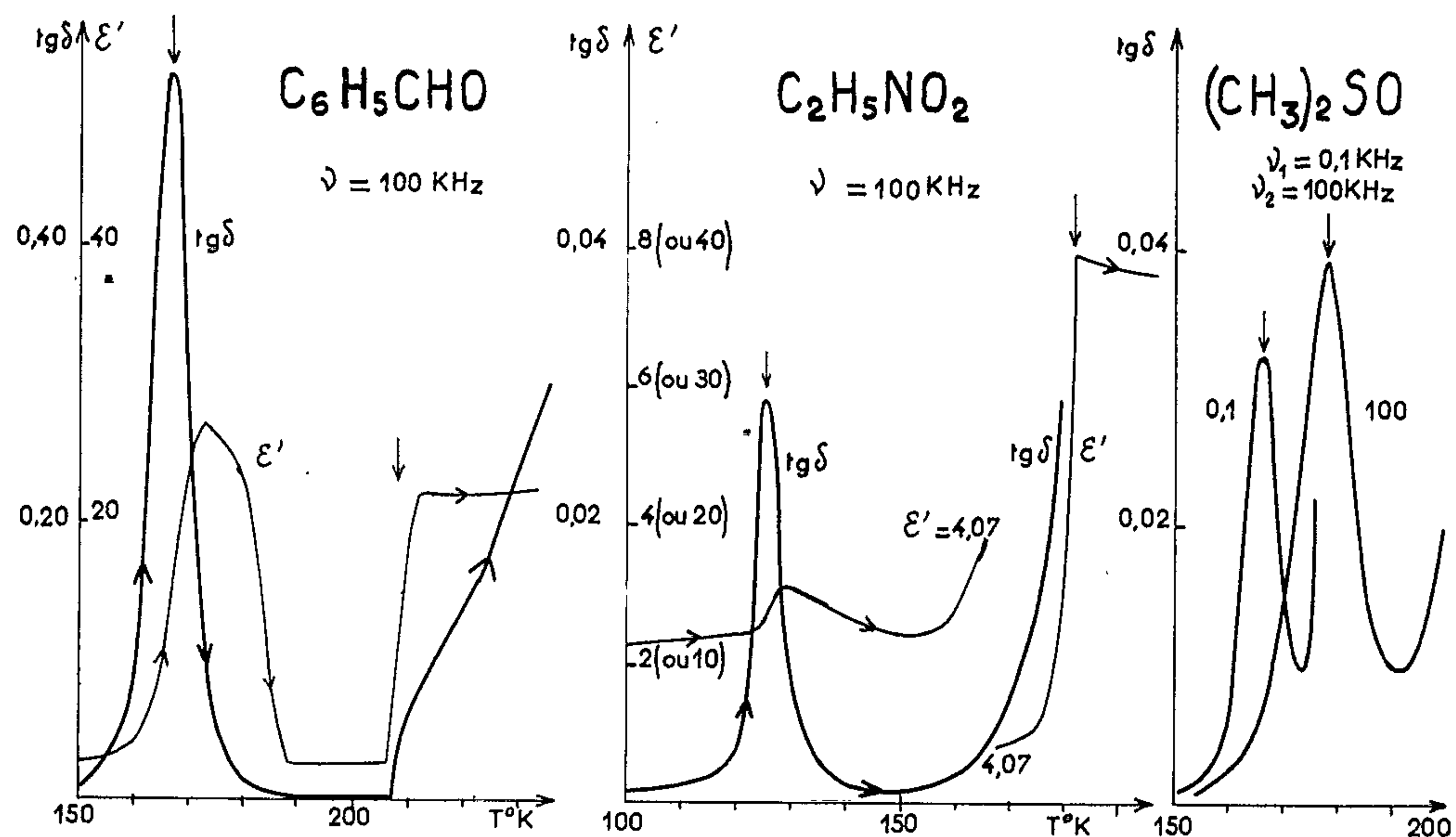
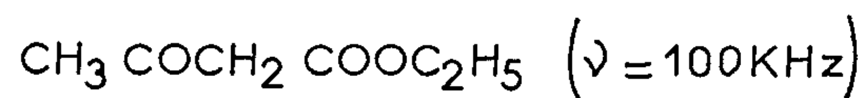


Fig. 1.



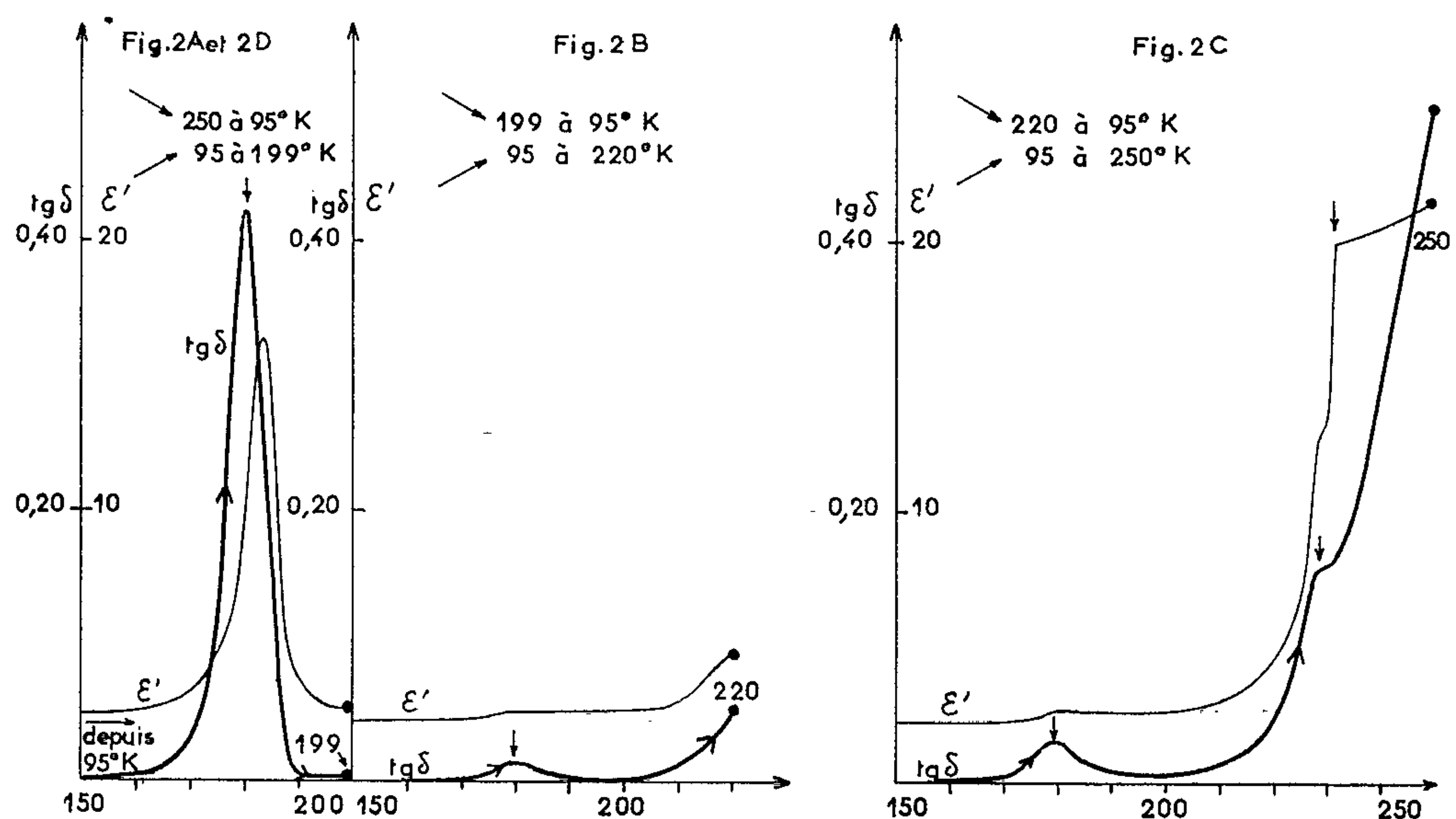


Fig. 2.

2. Afin de guider nos expériences, nous avons adopté cette hypothèse : les deux états A et B de Frohlich [3] seraient liés à l'existence de défauts de réseau, créés au refroidissement, lors du passage par un changement

de phase. Ceci nous a conduite à l'expérience que résume la figure 2 pour l'acétylacétate d'éthyle (ν = 100 kHz).

La figure 2 A montre la courbe de réchauffement après refroidissement de 250 à 95°K : tg δ atteint 0,42; on poursuit l'expérience jusqu'à 199°K (*au-dessous* de la température de transition). Après un nouveau refroidissement de 199 à 95°K, au réchauffement l'absorption dipolaire a pratiquement disparu : tg $\delta \sim$ 0,01 (*fig.* 2 B). Le même résultat est obtenu (*fig.* 2 C) en réchauffant, non plus à 199, mais à 220°K. Par contre, en réchauffant jusqu'à 250°K, *au-dessus de la température de transition*, après un nouveau refroidissement de 250 à 95°K, puis réchauffement, la forte absorption réapparaît (tg $\delta \sim$ 0,40) (*fig.* 2 D = *fig.* 2 A).

Cette expérience semble appuyer l'hypothèse des défauts de réseau qui, créés lors du changement de phase, pourraient provoquer l'absorption dipolaire. On notera cependant que le cas des acétylacétates est justement celui qui permet les transformations cétoénols et les défauts, dans ce cas très particulier, pourraient être liés à cette transformation. Mais nos observations sur l'aldéhyde benzoïque, semblables à celles sur les acétylacétates (quoique plus complexes) appellent de nouvelles expériences pour interpréter les observations expérimentales relatives à ce *nouveau procédé d'étude des composés organiques.*

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) R. G. BRECKENRIDGE, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 959; 18, 1950, p. 913; J. MEINNEL, *Thèse*, Paris, 1958.

(2) M. et R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1013; 230, 1950, p. 2094; *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1970.

(3) R. FREYMANN et M. SOUTIF, *La spectroscopie hertzienne*, Dunod, 1960.

(4) W. A. YAGER et S. O. MORGAN, *J. Amer Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2071 et 2078.

(5) G. P. POWLES, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1648.

(6) Mme REINISCH, *Thèse*, Paris, juin 1957.

(7) Mme M. FREYMANN, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 326; *Colloque Ampère*, 1956. p. 53 et 1957, p. 34.

(*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination spectroscopique des enthalpies d'association.* Note (*) de M. **Louis Bellon**, présentée par M. Paul Pascal.

La détermination par spectroscopie ultraviolette de l'enthalpie d'une réaction d'association du type



(1) $$A + B \rightleftarrows AB$$

dans un solvant S, s'effectue généralement par application de la formule

(2) $$\Delta H = -R \frac{d \operatorname{Log} K_x}{d \frac{1}{T}} \quad (^1)$$

dans laquelle T représente la température absolue et K_x la constante de l'équilibre (1) exprimée en fonction des fractions molaires. Cette formule suppose que les fractions molaires des constituants A, B, AB sont suffisamment faibles pour qu'on puisse appliquer à la solution les lois des solutions idéales étendues. Pratiquement on mesure K_{x_1} et K_{x_2} aux températures T_1 et T_2 et l'on calcule

$$\Delta H = -R \frac{T_1 T_2 (\operatorname{Log} K_{x_1} - \operatorname{Log} K_{x_2})}{T_1 - T_2}.$$

Il est facile de voir que dans les conditions normales d'application, et malgré les améliorations apportées à la détermination graphique de K_x (3), (4), l'erreur sur ΔH peut prendre des valeurs de l'ordre de 1 kcal.mole^{-1}, ce qui correspond à une erreur relative considérable surtout pour les faibles énergies d'association. Il est souvent possible d'améliorer la précision de la mesure de ΔH en modifiant la méthode habituelle. Dans la méthode que nous allons exposer la détermination des enthalpies d'association ne nécessite pas le calcul explicite de K_x ce qui élimine les causes d'erreur inhérentes à ce calcul.

Principe de la méthode. — Soit à étudier la réaction (1). Supposons tracés les spectres d'absorption de B dans S pur et dans une série de solvants mixtes A, S. Soient S (λ) et M (λ) ces spectres. On constate que tant que la fraction molaire x_{A_0} de A dans le solvant mixte est faible, les spectres M (λ) sont des combinaisons linéaires de S (λ) et d'un spectre A (λ), A (λ) pouvant être considéré comme le spectre du complexe AB supposé non dissocié dans le solvant S (4).

Pour toute longueur d'onde on peut écrire (*fig.* 1) : $SM/MA = x_{AB}/x_B$, x_{AB} et x_B étant les fractions molaires effectives de AB et B.

Posons $x_{A_0} = x_A + x_{AB}$, $x_{B_0} = x_B + x_{AB}$. Si, ce qui est généralement le cas,

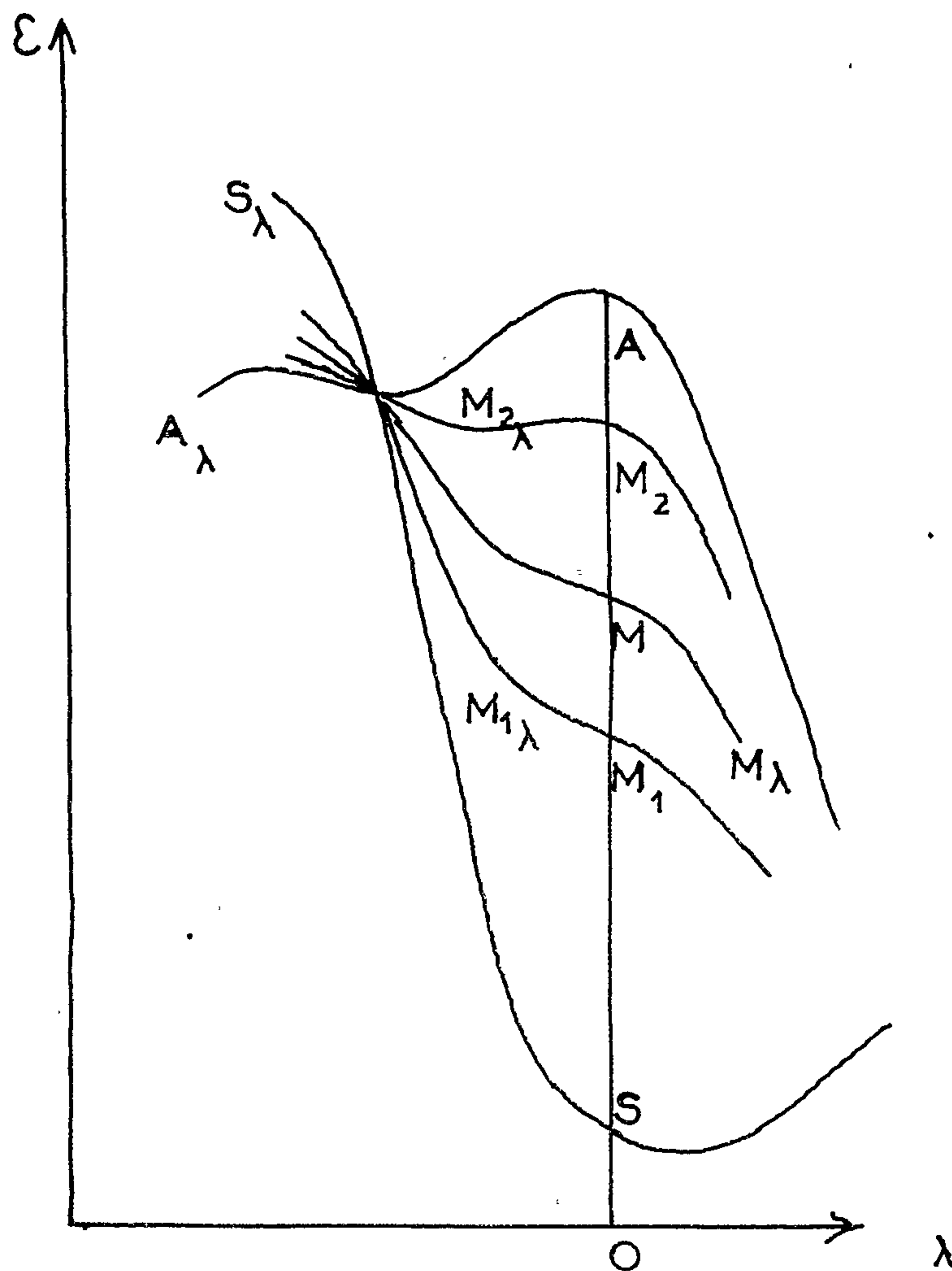
$$x_{A_0} \gg x_{B_0}, \qquad x_{A_0} \# x_A; \qquad \frac{SM}{MA} \# K_x K_{A_0}$$

pour une valeur fixée de x_{λ_0}

$$\frac{d \operatorname{Log} K_x}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \operatorname{Log} \frac{SM}{MA}}{d \frac{1}{T}},$$

d'où

$$\Delta H = - \frac{d \operatorname{Log} \frac{SM}{MA}}{d \frac{1}{T}} \tag{3}$$



Pour obtenir ΔH il suffira donc d'étudier à une longueur d'onde quelconque (on choisira évidemment la longueur d'onde la plus favorable) les variations du rapport SM/MA en fonction de la température.

Mais tandis que les points S et M (*fig.* 1) peuvent être déterminés expérimentalement la position du point A doit être calculée.

Calcul du spectre A (λ). — Ce spectre peut être déterminé à partir de trois spectres expérimentaux :

Soient : S (λ) le spectre de B dans S pur; M_1 (λ) et M_2 (λ) les spectres de B dans des solvants mixtes (A, S) dont les fractions molaires en A sont respectivement $x_{A_{01}}$ et $x_{A_{02}}$ ($x_{A_{02}} > x_{A_{01}}$). On montre que pour toute longueur d'onde

$$(4) \qquad M_2A = \frac{M_2M_1}{\frac{x_{A_{02}}}{x_{A_{01}}}\frac{SM_1}{SM_2} - 1},$$

ce qui permet de calculer la position du point A connaissant celles de S, M_1, M_2.

Technique expérimentale. — On trace à différentes températures les spectres S (λ), M_1 (λ), M_2 (λ). Le tracé des spectres M_1 (λ) et M_2 (λ) se simplifie notablement, pour les associations suffisamment fortes, par application de la méthode décrite par ailleurs ([4]).

Après avoir choisi la longueur d'onde permettant les mesures les plus précises, on représente les variations de OS, OM_1, OM_2 en fonction de T, on calcule M_2A et l'on en déduit le graphique exprimant log (M_1A/M_2S) en fonction de 1/T. Le coefficient angulaire de la droite représentative permet le calcul de ΔH.

Choix des paramètres. — La zone de température dans laquelle s'effectue l'étude expérimentale doit être telle que les pertes de produits par évaporation, au cours des mesures, soient négligeables, les valeurs de $x_{A_{01}}$ et $x_{A_{02}}$ doivent satisfaire aux conditions suivantes :

$$x_{A_{01}} \ll x_{A_{02}} \qquad (x_{A_{02}} \simeq 50\, x_{A_{01}} \text{ par exemple}),$$

$x_{A_{02}}$ doit être suffisamment élevé pour que le spectre M_2 (λ) soit voisin de A (λ) c'est-à-dire que la grandeur M_2A calculée par la formule (4) soit petite; $x_{A_{01}}$ doit de plus être tel que dans l'intervalle de température étudié le rapport (M_1A/M_1S) ne soit ni très grand ni très petit. Par exemple : $0,3 < M_1A/M_1S < 3$.

Dans ces conditions les points de coordonnées 1/T et log (M_1S/M_1A) sont très sensiblement alignés et permettent un calcul précis de ΔH.

Comme nous l'avons déjà signalé, la méthode décrite s'applique particulièrement bien à l'étude des associations fortes, comme par exemple l'association du phénol, des naphtols et de leurs dérivés avec les amines tertiaires aliphatiques, la pyridine, etc. Les résultats numériques relatifs à certaines de ces associations feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) HILDEBRAND et BENESI, *J. Amer Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2704.

(2) ROWLINSON, *Dis. Faraday Soc.* 24, 1957, p. 121.

(3) KETELAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 1104.

(4) BELLON, *These*, Bordeaux, 1960.

(5) S. NAGAKURA, *J. Amer Chem. Soc.*, 78, 1954, p. 3070.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Nouvelle méthode de dosage du sodium dans l'aluminium de très haute pureté.* Note (*) de MM. **Nguyen-Long-Den**, **Michel Borot** et **Philippe Albert**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les très petites quantités de sodium contenues dans l'aluminium de « zone fondue » ont été dosées par une nouvelle méthode combinant les techniques d'irradiation par les protons et de spectrométrie de masse.

De nombreuses méthodes de dosage du sodium dans l'aluminium ont été proposées par divers auteurs ([1]), mais en général, les risques d'erreurs par pollutions deviennent importants pour les très faibles teneurs de cet élément dans le métal purifié par la méthode de la « zone fondue ».

L'irradiation par les neutrons thermiques permet un dosage très sensible du sodium par la mesure de la radioactivité de l'isotope de masse 24 produit suivant la réaction $^{23}_{11}\mathrm{Na}\,(n, \gamma)\,^{24}_{11}\mathrm{Na}$ et l'un de nous a pu montrer au cours de recherches sur l'analyse systématique de l'aluminium de très haute pureté obtenu par la méthode de la « zone fondue » que la teneur en cet élément est inférieure ou égale à $0{,}2.10^{-6}$ ([2]). Mais dans ce même travail, il a été mis en évidence que dans les positions d'irradiation aux « neutrons thermiques » de la pile, une fraction des neutrons a une énergie suffisante pour produire la réaction $^{27}_{13}\mathrm{Al}\,(n, \alpha)\,^{24}_{11}\mathrm{Na}$. On pouvait donc craindre que la teneur limite de $0{,}2.10^{-6}$ de sodium dans l'aluminium de « zone fondue » déterminée par cette méthode soit en fait très supérieure à la teneur réelle par suite de la création de $^{24}\mathrm{Na}$ par cette réaction.

Une étude des réactions de spallation induites par les protons de 155 MeV dans l'aluminium a conduit à une nouvelle méthode de dosage de sodium dans l'aluminium combinant les techniques radiochimiques et de spectrométrie de masse ([3]).

Le principe de la nouvelle méthode de dosage consiste à déterminer par une mesure radioactive, le nombre d'atomes de sodium 22 produits suivant la réaction $^{27}\mathrm{Al}\,(p, 3p\,3n)^{22}\mathrm{Na}$ dans une quantité connue d'aluminium. On détermine ensuite par spectrométrie de masse le rapport du nombre d'atomes des isotopes $^{22}\mathrm{Na}$ et $^{23}\mathrm{Na}$, ce qui permet le calcul de la proportion de sodium par rapport à l'aluminium.

On irradie pendant 4 h 30 mn au synchrocyclotron de la Faculté des Sciences de Paris (Centre d'Orsay) 80 mg d'aluminium par un faisceau de protons de 155 MeV dont l'intensité est d'environ 3,5 μA. La quantité de sodium 22 formée est déterminée à l'aide d'un compteur $4\,\pi\beta$ à circulation de gaz fonctionnant en régime proportionnel ([3]). Le sodium est extrait de la cible et déposé par distillation sous vide directement sur le filament d'émission thermoionique. La mesure du rapport du nombre

d'atomes de sodium 23 et 22, $^{23}Na/^{22}Na$ est effectuée à une très grande précision avec un spectromètre de masse du type « Nier » sur lequel est adapté un détecteur à multiplicateur d'électrons du type « Allen » suivant un schéma de « Nief » qui donne une amplification de l'ordre de 10 000. Le bruit de fond mesuré est de l'ordre de 6.10^{-18} A.

Dans ces conditions le nombre d'atomes de sodium 22 est déterminé à $\pm$ 5 % et pour l'échantillon d'aluminium de « zone fondue » examiné, le rapport $^{23}Na/^{22}Na$ est égal à 46 ± 3, ce qui correspond à une teneur en sodium de $0{,}25 \pm 0{,}03.10^{-6}$.

On remarquera que cette valeur est très voisine de la teneur limite évaluée par la méthode d'irradiation par les neutrons thermiques.

On observera que, pour ce dosage, il n'est pas nécessaire de connaître ni la section efficace de formation de ^{22}Na par spallation, ni le flux de protons. La séparation de sodium s'effectue par une distillation sous vide, ce qui réduit au minimum les risques de pollution.

En admettant que la quantité de ^{23}Na produit par spallation suivant la réaction $^{27}Al\,(p,\ 3p\,2n)^{23}Na$ de l'aluminium est comparable à celle de ^{22}Na et en réduisant le temps d'irradiation à une heure, la sensibilité du dosage du sodium dans l'aluminium est de $0{,}001.10^{-6}$.

En conclusion on montre dans ce travail que l'élimination du sodium dans l'aluminium par le traitement de « zone fondue » est incomplète. Nous nous proposons de pousser plus loin l'élimination de cette impureté et nous pensons qu'il sera alors possible de déterminer sur des échantillons de plus grande pureté, d'une part, la limite réelle du dosage par irradiation par les neutrons et, d'autre part, les sections efficaces de formation de ^{23}Na (isotope stable) par réactions de spallation de l'aluminium par des protons. En effet, la teneur en sodium du métal étant mesurée après une courte irradiation, l'accroissement de la concentration en ^{23}Na créé par une longue irradiation sera alors aisément décelé.

Il nous apparaît enfin possible d'étendre cette méthode de dosage aux métaux alcalins dans différents éléments.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) VON K. H. NEEB, *VIII Colloquium Spectroscopicum Internationale*, September 1959, in Luzern (Schweiz), p. 176.

(2) G. CHAUDRON, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, n° 6, 1960, p. 502-509; PH. ALBERT, *Pure and Applied Chemistry*, 1, 1960, p. 111; *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry I. A. E. A.*, Vienne, 1961, vol. II, p. 243.

(3) NGUYEN-LONG-DEN, *Thèse 3e cycle en Physique nucléaire*, Paris, 1961.

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes de cobalt* II *et d'imidazole*. Note (*) de M[lles] **Claire Terlon** et **Jeanne Brigando**, présentée par M. Louis Hackspill.

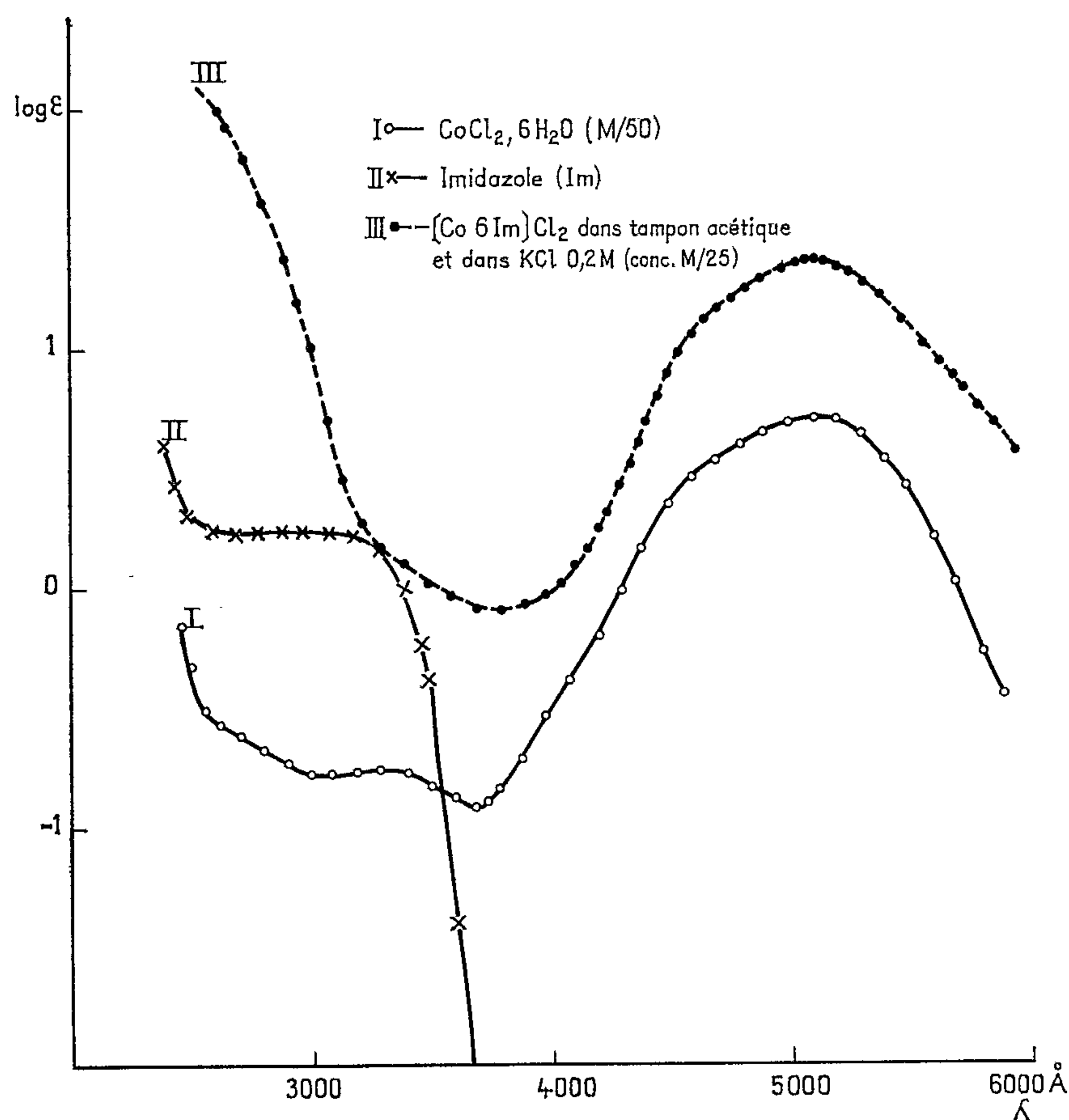
Une étude en solution à partir du chlorure cobalteux et de l'imidazole a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe Co-6 Im et l'apparition d'un composé insoluble. Les produits isolés correspondent au chlorure de cobalt-II-hexa-imidazole [Co-6 Im] Cl_2 et à un complexe interne le cobalt-II-bis-imidazole $[Co_{II}\ 2\ Im^-]^0$.

Au cours d'une étude en solution, nous avons constaté l'apparition de deux composés dont la formation dépend du pH des mélanges chlorure cobalteux et imidazole. Il se forme un complexe soluble dans un milieu dont le pH est inférieur à 8,7 (concentration : Co M/200); quand le pH dépasse 8,7, on observe la précipitation d'un composé violet. Afin d'éviter l'oxydation du milieu, toutes les opérations ont été effectuées sous azote et les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée bouillie et refroidie par passage d'azote pur.

La constitution du complexe soluble a été déterminée par spectrophotométrie : on a mesuré, à pH constant, la densité optique du mélange chlorure cobalteux-imidazole en fonction de sa concentration en imidazole pour des longueurs d'onde données, choisies dans la partie du spectre transparente à l'imidazole ($\Lambda \geq 3\,800$ Å en allant vers le rouge). Deux séries d'expériences ont été réalisées, l'une à pH 8,1, l'autre à pH 6 (Co M/100). Les courbes, densité optique-concentration imidazole, formées de deux parties linéaires présentent une cassure nette pour le rapport Im/Co = 6. Ce complexe Co-6Im apparaît donc stable dans un domaine de pH assez grand. L'étude en solution des associations cobalt-imidazole avait été abordée par B. Martin et J. Edsall [1]. Sans avoir pu identifier ce corps, ces auteurs avaient émis l'hypothèse de son existence possible.

Ce complexe Co-6Im a été isolé à partir de solutions concentrées : $CoCl_2$, $6H_2O$ (2M) et imidazole (10 M); en évitant l'oxydation. La réaction est exothermique, le précipité qui apparaît dans ces conditions a été séparé par centrifugation, lavé rapidement à l'eau dégazée, séché entre des feuilles de papier filtre, puis sous vide. Les diverses préparations se rapportent à des proportions différentes des constituants de départ, telles que le rapport moléculaire Im/Co prend les valeurs 10,6 et 5. Les rendements respectifs atteignent 44, 26 et 21 %. L'analyse a été faite par microdosages (carbone, hydrogène, azote), le cobalt a été déterminé par la méthode au nitrososel R, après destruction de la matière organique. La constitution chimique de ce complexe correspond à [Co-6 Im]Cl_2 (I). Ce composé tend à s'altérer au contact de l'eau en donnant un produit

violet. Il est soluble dans les acides étendus; sa solubilité est de l'ordre de M/10 dans le tampon acétique de Michaëlis (pH 4,65); il est soluble dans le chlorure de potassium (0,2 M) à condition de partir d'un produit récemment préparé, solubilité voisine de M/20. Les solutions suivent la loi de Beer pour des concentrations supérieures ou égales à M/80 en [Co-6Im]Cl_2. Le spectre d'absorption de (I), déterminé entre 2400-6000A, à la concentration M/25, se trouve caractérisé par une bande d'absorption : maximum, 5120 Å; minimum, 3 800 Å (*figure*).



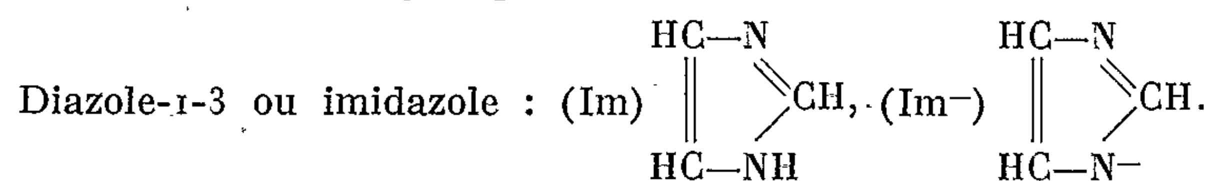
Nous avons également isolé le cobalt-II-bis-imidazole [Co_{II} 2 Im^-]^0 (II). L'une des méthodes utilise le cobalt-II-hexa-imidazole (I) comme produit initial : d'une part en le triturant avec de l'eau, ce qui donne un mélange légèrement alcalin (pH 8,35), d'autre part, en précipitant une solution saturée de (I) dans le tampon de Michaëlis par la soude (pH 8); dans les deux cas, on obtient un précipité violet avec des rendements respectifs de 38,8 et 48 %. L'autre méthode, qui donne des rendements plus faibles, consiste à mélanger une solution aqueuse de $CoCl_2$, $6H_2O$ et une solution aqueuse d'imidazole dans des proportions telles que le pH du mélange soit supérieur à 8,2. Ces conditions se trouvent réalisées en partant de

chlorure cobalteux M/2 et d'imidazole à la même concentration avec un rapport Im/Co = 3. Dans toutes ces préparations, le précipité violet obtenu est lavé, à l'eau dégazée, jusqu'à élimination du chlore ionisé, puis lavé à l'alcool, ensuite à l'éther et mis à sécher sous le vide. L'analyse chimique conduit à attribuer au corps obtenu (II) la formule $[Co_{II}\text{-}2\,Im^-]^0$. Les polarogrammes de (I) et de (II) confirment que le cobalt est à l'état divalent.

Les compositions chimiques de ces complexes permettent de déduire que, dans le chlorure de cobalt-II-hexa-imidazole, la molécule d'imidazole est réunie au cobalt par l'intermédiaire de l'un de ses atomes d'azote; le cobalt serait hexacoordiné et l'imidazole monocoordiné. Dans le cobalt-II-bis-imidazole, le cobalt serait tétracoordiné et l'imidazole dicoordiné serait lié au cobalt par ses deux atomes d'azote; afin de satisfaire à l'équilibre des charges, il y a lieu d'admettre pour ce composé l'ionisation des groupes NH des deux molécules d'imidazole.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5033.

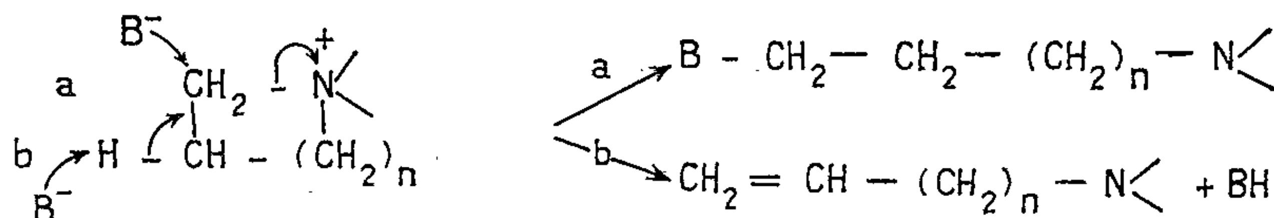


(Laboratoire de Chimie C, Faculté des Sciences, Sorbonne, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre la configuration géométrique et la réactivité des ammoniums quaternaires cycliques. Étude des ammoniums quaternaires cycliques à sept chaînons.* Note de M. **Joseph Angel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les ammoniums quaternaires cycliques à sept chaînons, sous l'action du α-cyclohexylbenzylate ou de pentylate de sodium, ne donnent pas lieu à l'ouverture de l'hétérocycle par une réaction de substitution (cas des composés à trois, quatre et cinq chaînons), mais uniquement par celle d'élimination. Des conclusions sont tirées sur la configuration de l'hétérocycle lors de la réaction.

Il est connu que les ammoniums quaternaires, sous l'action des réactifs basiques donnent lieu à deux réactions compétitives, celle de substitution et celle d'élimination ([1]). Lorsque les ammoniums quaternaires, siège de la réaction, sont cycliques, aux facteurs habituels susceptibles d'influencer les vitesses relatives des réactions *a* et *b* (solvant, réactif, température, etc.) s'ajoute la forme géométrique de l'hétérocycle ([2]).



Il a été montré notamment que l'ouverture du cycle d'un ammonium quaternaire de trois, quatre et même cinq chaînons s'effectue par une réaction de substitution de préférence à celle d'élimination. Par contre dans le cas d'un hétérocycle à six chaînons de conformation en « chaise », c'est la réaction d'élimination qui est dominante, voire exclusive ([2]).

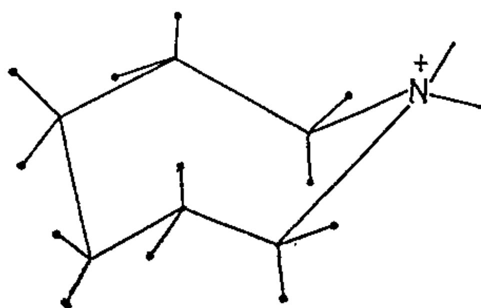
Ammonium quaternaires	Réactifs	Solvants	Produits obtenus
(I) $(CH_2)_6\overset{+}{N}(CH_3)_2\ Br^-$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2ONa$	pentanol-1	(IV) $CH_2=CH-(CH_2)_4-N(CH_3)_2$
"	"	diméthyl-formamide	id
"	$C_6H_5-CH(ONa)-C_6H_{11}$	toluène anhydre	id.
(I bis) $(CH_2)_6\overset{+}{N}(CH_3)_2\ I^-$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2ONa$	pentanol-1	id
"	"	diméthyl formamide	id
(II) $(CH_2)_6\overset{+}{N}(CH_2)_6\ Br^-$	$C_6H_5-CH(ONa)-C_6H_{11}$	toluène anhydre	(V) $CH_2=CH-(CH_2)_4-N(CH_2)_6$
(III) $(CH_2)_6\overset{+}{N}(C_2H_5)_2\ Br^-$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2ONa$	toluène anhydre	(VI) $(CH_2)_6N-C_2H_5$
"	$C_6H_5-CH(ONa)-C_6H_{11}$	"	id

Le but de ce travail est d'étudier le comportement des ammoniums quaternaires cycliques à sept chaînons. A cette fin nous avons étudié les composés (I), (I *bis*), (II) et (III). Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau ci-dessus.

Ils montrent que les composés à sept chaînons ne donnent pas lieu à l'ouverture de l'hétérocycle par une réaction de substitution; la seule réaction qui conduit à l'ouverture du cycle est celle d'élimination aboutissant aux amines éthyléniques (IV) et (V).

Il s'ensuit donc, que l'hétérocycle à sept chaînons se comporte vis-à-vis des réactifs basiques comme le composé à six chaînons [2]. De plus, les résultats obtenus avec le composé (II) prouve que l'ouverture du cycle à sept chaînons s'effectue de préférence à celle du cycle à six chaînons.

Tous ces résultats tendraient à montrer que lors de la réaction, la conformation de l'ammonium quaternaire à sept chaînons comporterait l'azote au sommet de la partie « chaise » (*fig.*) et non au sommet de la partie « bateau ».



L'examen des modèles montre en effet que dans cette dernière configuration les liaisons C_β—H ne sont pas antiparallèles à la liaison C_α—N

Ces résultats montrent en plus, que la marche de la réaction dépend de la nature du groupement substituant à l'azote quaternaire. En effet, l'ammonium quaternaire (III) conduit non pas à une amine éthylénique mais à l'amine tertiaire (VI), qui résulte de l'attaque par le réactif non pas d'un hydrogène juxtacyclique mais de l'hydrogène du groupement éthyle. Par contre, la nature de l'anion halogène ne semble pas jouer de rôle appréciable.

Partie expérimentale. — Les ammoniums quaternaires (I), (I *bis*) et (III) sont préparés par action d'halogénures d'alcoyle appropriés sur les amines tertiaires correspondantes [3], [4]. On fait agir 2 moles d'halogénure d'alcoyle sur 1 mole d'amine tertiaire dissoute dans cinq fois son volume d'alcool absolu. Après 24 h de repos à la température ambiante le sel quaternaire est précipité par addition d'éther anhydre. Le composé (II) est préparé de la même façon, par action de dibromo-1.5 pentane sur l'hexaméthylène imine. Le dosage d'halogène montre que les composés obtenus sont purs, $F > 250°$ avec décomposition. La préparation des solutions d'alcoolates, leur action sur les ammoniums quaternaires, ainsi que la séparation des amines formées ont été effectuées d'après [2]. Les spectres infrarouges des amines (IV) ($É_{760}$ 138-140°) et (V) ($É_{40}$ 115-117°) présentent une bande

très importante à 6,1μ (double liaison). Les amines saturées résultant de l'hydrogènation (sur PtO_2 dans l'alcool) des amines (IV) et (V) ont été identifiées par comparaison directe (spectres infrarouges) respectivement avec le diméthylamino-1 hexane de synthèse $É_{760}$ 138-140°, chlorhydrate F 178°, picrate F 104° et le pipéridino-1 hexane $É_{24}$ 102-104°, chlorhydrate F 194°, picrate F 108°. L'amine formée à partir de (III) est identique à l'N-éthylhexaméthylène imine de synthèse (spectre infrarouge) [4].

(*) Séance du 23 octobre 1961.

[1] C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953, p. 309 et 429.

[2] B. TCHOUBAR et M. VERRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2151.

[3] R. LUKES et J. MALEK, *Chem. Listy*, 45, 1951, p. 72.

[4] N. J. LEONARD, J. W. CURRY et J. J. SAGURÉ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6249.

(Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

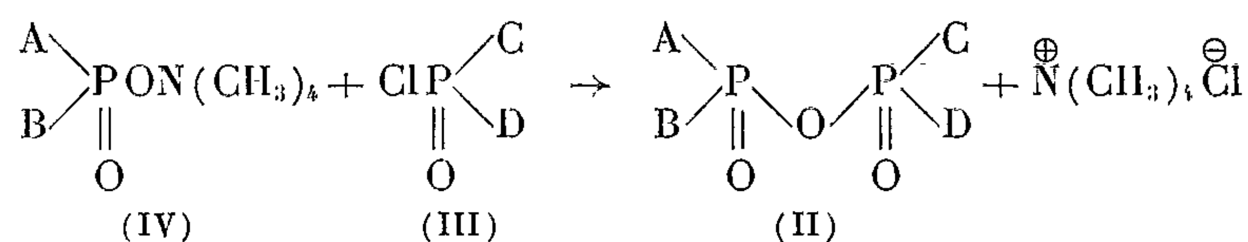
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation de dérivés tétrasubstitués de l'acide hypophosphorique.* Note de MM. **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier** et **Mohamed Selim**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation de dérivés tétrasubstitués de l'acide hypophosphorique consistant à faire réagir un chlorure d'acide phosphoreux disubstitué sur le sel de tétraméthylammonium d'un dérivé disubstitué de l'acide orthophosphorique.

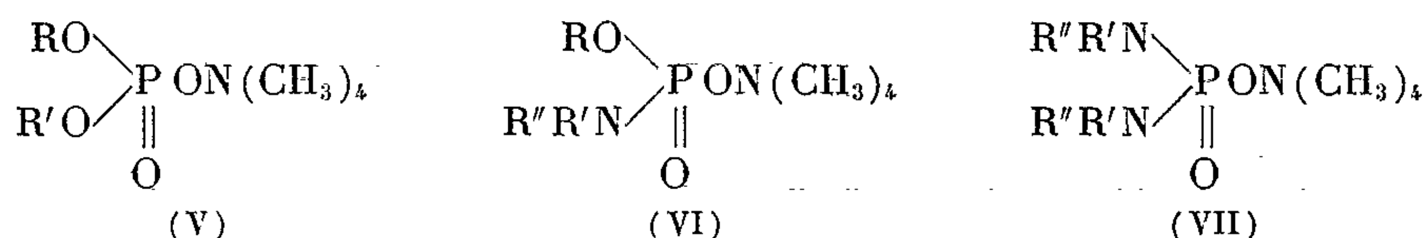
Les dérivés tétrasubstitués (I) de l'acide hypophosphorique sont très peu connus. Milobedzki [1], Arbusov [2], Bell et Sudgen [3], puis Kosolapoff [4] ont seulement préparé les trois premiers termes des dérivés (I) dans lesquels les quatre radicaux A, B, C, D sont identiques OCH_3-OC_2H_5-OC_3H_7 :



Dans une Note récente [5] nous avons décrit une nouvelle méthode de préparation de dérivés tétrasubstitués de l'acide pyrophosphorique (II) consistant à faire réagir un chlorure de l'acide orthophosphorique disubstitué (III) sur le sel de tétraméthylammonium d'un dérivé disubstitué de l'acide orthophosphorique (IV) selon l'équation



La préparation et les propriétés des sels de tétraméthylammonium du type (IV) ont fait l'objet de plusieurs Notes [6], [7], [8], ces composés peuvent être très divers, les principales formes décrites jusqu'ici répondent aux formules générales (V), (VI), (VII).

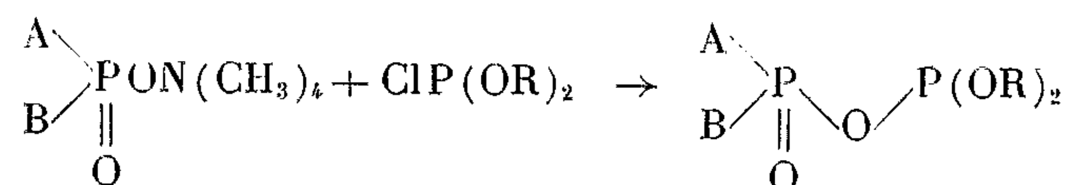


Si, dans l'équation précédente, on remplace le chlorure de l'acide orthophosphorique disubstitué (III) par le chlorure de l'acide phosphoreux disubstitué $Cl\,P(OR)_2$ on obtient des dérivés tétrasubstitués de l'acide hypophosphorique (I).

Le chlorure de l'acide phosphoreux disubstitué se prépare aisément par une méthode connue consistant à faire réagir une molécule de trichlorure

de phosphore sur deux molécules d'un alcool anhydre en milieu benzénique et en présence de deux molécules d'accepteur d'hydracide (sodium, pyridine, lutidine, triéthylamine, etc.).

Dérivés tétrasubstitués de l'acide hypophosphorique. — La réaction



s'effectue le plus commodément en phase hétérogène dans un solvant neutre de préférence (benzène, éther, etc.) à froid et en agitant énergiquement. La durée de la réaction varie avec la nature des composés engagés, elle est généralement complète après quelques heures.

Le chlorure de tétraméthylammonium formé, insoluble est éliminé par filtration, l'hypophosphate tétrasubstitué formé restant dans le milieu. On évapore le solvant utilisé et purifie le résidu par distillation sous vide, par recristallisation ou par toute autre technique appropriée.

Le tableau ci-dessous donne quelques constantes de dérivés tétrasubstitués de l'acide hypophosphorique préparés selon cette méthode.

$$\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \!\!>\! \underset{\underset{O}{\|}}{P} - O - P(OR)_2$$

A.	B.	R.	É (°C/mm Hg).	Rdt %.
CH_3O	CH_3O	C_2H_5	100/0,5	70
C_2H_5O	C_2H_5O	»	110/0,5	70
C_3H_7O	C_3H_7O	»	115/0,3	70
C_4H_9O	C_4H_9O	»	120/0,3	70
C_6H_5O	C_6H_5O	»	125/0,1	50
$C_6H_5CH_2O$	$C_6H_5CH_2O$	»	140/0,01	se décompose
CH_3O	C_2H_5O	»	86/0,01	80
»	C_3H_7O	»	96/0,01	70
»	$CH{\equiv}C{-}CH_2O$	»	110/0,02	35
»	C_6H_5O	»	115/0,1	60
»	$C_6H_5CH_2O$	»	124/0,08	70
»	$-N(CH_3)_2$	»	101/0,04	50
»	$-N(C_2H_5)_2$	»	104/0,01	50
»	—N⟨ ⟩O	»	121/0,01	50
»	—N⟨ ⟩	»	112/0,01	50
$(CH_3)_2N-$	$(CH_3)_2N-$	»	109/0,02	50
O⟨ ⟩N—	O⟨ ⟩N—	»	130/0,01	50
⟨ ⟩N—	⟨ ⟩N—	»	121/0,01	50

(1) MILOBEDZI, *Walzyneska Roczniki Chem.*, 8, 1928, p. 480.
(2) ARBUZOW, *J. prakt. chem.*, 131, 1931, p. 337.
(3) BELL et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 48-49.
(4) KOSOLAPOFF, U. S. P., n° 2.504.203, 1950.
(5) J. CHEYMOL, P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 141.
(6) P. CHABRIER, et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.
(7) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2573.
(8) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et T. NGUYEN THANH, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 550.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sort de l'eau dans les sels, à deux molécules d'hydracides, de la tétraphényl*-1.2.4.5 *pentènedione*-1.5. Note (*) de M. **Yves Fellion**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Expériences tendant à montrer que, tout en manifestant une réelle affinité pour le substrat salin, la molécule d'eau paraît trop mobile pour être considérée comme intégrée à la structure chromophorique des sels à deux acides.

L'analyse élémentaire des sels acides de la tétraphényl-1.2.4.5 pentènedione-1.5 a permis d'établir d'une manière indiscutable la présence d'une molécule d'eau chez les sels à deux molécules d'acide et son absence chez les sels à une seule molécule d'acide [1], [2], [3].

La recherche du rôle joué par la molécule d'eau fait l'objet de la présente Note.

Un des modes de formation [1] de sel à un acide consistait à éliminer par chauffage, sous pression réduite, une molécule d'eau et une molécule d'hydracide de sel à deux acides. Dans ces conditions expérimentales, il n'était pas possible de discerner l'ordre de départ de l'eau et de l'hydracide, les éliminations s'étant faites simultanément.

J'ai reconnu par la suite que le chauffage n'était pas nécessaire dans cette réaction : le même résultat s'obtient à la température ambiante sous vide (0,4 mm de mercure; desséchant : KOH), en un temps qui n'excède pas 12 h pour 1 g de matière.

Ces expériences, notons-le au passage, révèlent chez les sels à deux acides l'existence de tensions de dissociation pour l'hydracide et pour l'eau, tensions assez faibles aux basses températures pour laisser aux sels une incontestable stabilité, mais, cependant, assez élevées pour n'être pas négligeables.

J'en ai tiré parti pour parvenir à produire à l'*état anhydre* (dione + 2HX-H_2O) le sel à deux acides (dione + 2HX) : il a suffi de réaliser le départ isolé de l'eau, à froid sous vide poussé, en remplaçant l'absorbant commun aux deux corps gazeux (HBr et H_2O), c'est-à-dire la potasse, par un déshydratant simple, l'anhydride phosphorique.

Il s'élimine une molécule d'eau par molécule de sel à deux acides. Les vitesses de transformations (*fig.* 1) sont assez voisines pour les deux hydracides (chlorhydrique et bromhydrique). Du point de vue physique, le départ de la molécule d'eau se manifeste, pour le sel bromhydrique, par un approfondissement de la coloration qui passe du jaune à l'orangé. Pour le sel chlorhydrique la différence de couleur est moins marquée.

Dans leur état anhydre les sels à deux acides (dione + 2HX-H_2O) sont très hygroscopiques. Dès leur retour à l'humidité de l'air ambiant, ils se réhydratent rapidement et reviennent à leurs compositions initiales en un

petit nombre d'heures. Les vitesses d'hydratation sont approximativement deux fois plus grandes que celles de déshydratation (*fig.* 1).

L'indépendance entre la molécule d'eau et la molécule d'hydracide ne fait plus aucun doute : l'élimination de la molécule d'eau n'entraîne pas celle de l'hydracide.

Il a même été vérifié par une série de déshydratations et de réhydratations, portant sur un même échantillon, dans les conditions expérimentales précitées, que les sels ne subissaient pas d'altération très marquées du fait de ces allées et venues de l'eau. Par contre, si l'on prolonge l'exposition à l'humidité de l'air ambiant largement au-delà des premières heures qui aboutissent à une quasi-stabilisation de poids après absorption d'une

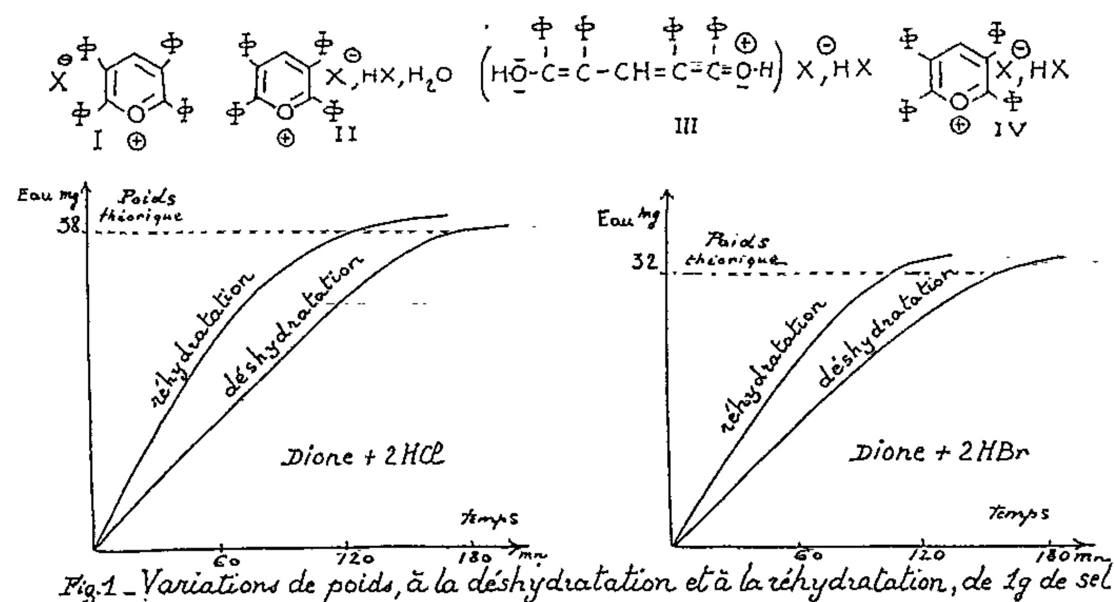


Fig. 1. — Variations de poids, à la déshydratation et à la réhydratation, de 1 g de sel

	F inst	H mobile th.	H mobile tr.	H_2O th.	H_2O tr.
Dione + HBr-H_2O (I)	320°	0	0	0	0,5
Dione + 2 HBr (II) ou (III)	320°	0,36 ou 0,54	0,54-0,51	3,18	3,2
Dione + 2 HBr-H_2O (IV)	320°	0,18	0,21		
Dione + HCl-H_2O (I)	228°	0	0	0	0,4
Dione + 2 HCl (II) ou (III)	228°	0,44 ou 0,66	0,64-0,60	3,79	3,4
Dione + 2 HCl-H_2O (IV)	228°	0,22	0,24		

Fig. 2. — Dosages d'hydrogène mobile (Zerewitinoff) et d'eau (K. Fischer)

molécule d'eau, on observe une augmentation de poids beaucoup plus lente. Au bout d'un mois l'accroissement apparent, pour le sel bromhydrique, correspondait assez bien au gain d'une deuxième molécule d'eau, mais, en y regardant de plus près, on s'est aperçu que la matière s'était modifiée. Il y avait eu perte de brome, ce que d'ailleurs laissait prévoir la tension de dissociation mentionnée plus haut, mais il y avait eu aussi attaque par l'oxygène. En conséquence, les essais de longue durée ne permettent pas de tirer de conclusions nettes sur l'éventualité d'une hydratation plus profonde des sels à deux molécules d'acide (dione + 2HX).

Par une voie inverse, l'obtention du sel anhydre (dione + 2HX-H_2O) avait été envisagée par addition d'hydracides secs aux sels à un seul acide (dione + HX-H_2O), lesquels sont anhydres et non hygroscopiques. Mais, chose qui avait alors beaucoup étonné, on n'obtenait jamais, quelles que fussent les précautions prises, que le sel de composition habituelle, c'est-à-dire (dione + 2HX), donc avec sa molécule d'eau. Les expériences

qui précèdent fournissent maintenant l'explication de cette apparente anomalie.

Les mouvements de l'eau vis-à-vis du substrat salin ayant été ainsi précisés, on a essayé de voir si les titrages d'hydrogènes mobiles (méthode de Zéréwitinoff) ne donneraient pas d'indications plus intimes sur son rôle chimique.

L'idée directrice était basée sur la supposition que, peut-être l'eau sous une forme relativement libre (formule II) ne réagirait sur le réactif de Grignard que par un seul de ses deux hydrogènes conduisant à XMgOH, et non par les deux à la fois pour donner $(XMg)_2O$. On aurait disposé par là d'un moyen de diagnose entre structures avec eau ayant conservé son individualité (formule de type II) ou bien avec eau intégrée dans le système chromophorique (formule du type III), la première manifestant une unité d'hydrogène mobile de moins que la seconde, soit 2 au lieu de 3. Malheureusement, on n'aurait pu tirer de conclusion ferme que dans le premier cas, c'est-à-dire, avec déficit en H mobile, parce qu'il a été établi par d'autres que, si un tel déficit apparaît parfois ([4]), on ne peut pas toujours compter sur lui ([5]). En conséquence, ayant obtenu aux titrages la valeur 3, je n'ai pas pu décider entre les formules II et III, alors que la valeur 2 aurait désigné sans ambiguïté une formule de type II.

Essayés à titre de contrôle, les sels anhydres, I et IV, ont donné les nombres théoriques attendus, soit, respectivement, 0 et 1.

Les dosages directs d'eau (K. Fischer) sur les sels stables (dione + $HX\text{-}H_2O$) (néant) et (dione + 2HX) (une molécule d'eau) (*fig.* 2) confirment encore que l'eau est liée très lâchement.

En résumé, les faits nouveaux relatés ci-dessus apportent, chacun pour son compte, une confirmation décisive à l'existence réelle, dans les sels à deux acides, d'une molécule d'eau, celle qu'avaient révélée antérieurement les analyses élémentaires, mais ils ne suffisent pas à en déterminer le rôle dans la constitution du sel. Toutefois, ils rendent peu vraisemblable son intervention sous la forme représentée par la structure ouverte, IV, peu compatible avec le caractère de grande mobilité manifestée par l'eau qui en serait un constituant essentiel.

Ce n'est donc pas du côté des hydrates du genre présenté dans cette première tranche de travail ([2]), ([3]) que devront être cherchés les sels à résonance vinylique simple, III, objectif principal de l'étude générale entreprise ([1]) sur les pentènediones.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

([1]) CH. DUFRAISSE, G. RIO, Y. FELLION et J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 32.

([2]) Y. FELLION, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2898.

([3]) J. J. BASSELIER, travaux en cours d'impression.

([4]) *Organic Analysis*, 1, p. 180-187.

([5]) D. L. KLASS et W. N. JENSEN, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2110.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Les plans de Grandjean existent-ils dans le monocristal cholestérique?* Note (*) de MM. **René Cano** et **Pierre Chatelain**, présentée par M. Jean Wyart.

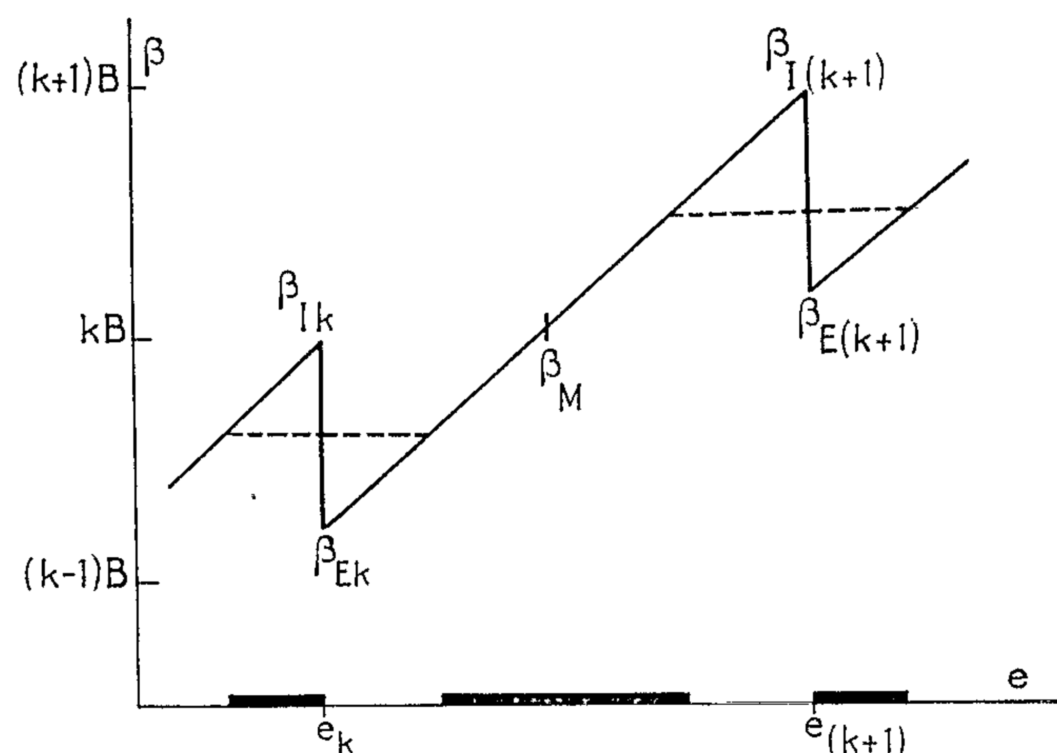
L'hypothèse de distorsions, imposées par les parois, à la structure hélicoïdale normale d'un monocristal cholestérique d'épaisseur variable, conduit à l'existence de surfaces de discontinuités parallèles à l'axe de l'hélice pour certaines valeurs de l'épaisseur; elle permet d'interpréter les phénomènes observés et les variations du pouvoir rotatoire plus aisément qu'en partant de l'hypothèse des « plans » de Grandjean.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons rappelé la structure généralement admise pour une préparation cholestérique homogène, douée de pouvoir rotatoire, et ce qu'il faut entendre par plans de Grandjean, discontinuités planes de nature non précisée, qui se produiraient lorsque la torsion $\varphi = k\pi$. On ne comprend pas, cependant, pourquoi certains plans de la préparation jouissent d'un rôle privilégié et pourquoi l'on ne voit dans des préparations d'épaisseur variable qu'une seule série de lignes de niveau, sans savoir d'ailleurs si l'intersection des plans a lieu avec la face supérieure ou inférieure du coin. L'argument le plus important en faveur de ces plans de discontinuité est le fait que, pour une incidence normale, les vibrations circulaires droites (pour un corps dextre) subissent une réflexion quasi totale pour les longueurs d'onde voisine de $\lambda_0 = p_N n$ (p_N étant le pas, n l'indice moyen du milieu). Cette réflexion serait due aux réflexions multiples se produisant sur une famille de plans réflecteurs distants de $d = p_N/2$ dits plans de Grandjean.

La théorie électromagnétique de la propagation de la lumière suivant l'axe hélicoïdal dans une préparation cholestérique de Mauguin, développée par De Vries ([2]), fait tomber cet argument, car elle prévoit une véritable réflexion totale sur la surface de passage du milieu extérieur dans le milieu cholestérique pour la vibration circulaire droite (pour un corps dextre) lorsque la longueur d'onde prend la valeur λ_0.

Après avoir fait remarquer que sa théorie ne fait pas intervenir les plans de Grandjean, De Vries suggère, sans préciser nettement sa pensée, que ces discontinuités pourraient être liées à des conditions aux limites imposées pour les parois. Partant de cette idée, nous avons fait l'hypothèse suivante : si les parois inférieure et supérieure du coin, dans lequel on fait fondre le cristal-liquide cholestérique, imposent une orientation donnée aux molécules qui sont à leur contact, une structure hélicoïdale de pas normal p_N ne peut généralement pas s'établir en satisfaisant aux conditions aux limites, sauf pour certaines épaisseurs; lorsqu'il n'en est pas ainsi, c'est-à-dire entre ces épaisseurs, la structure normale se déforme pour s'adapter aux conditions aux limites en adoptant pour une épaisseur e un pas p différent de p_N. Cette hypothèse est justifiée *a priori* par le fait

que les plans de Grandjean s'observent très facilement dans un clivage de mica, clivage qui impose aux corps nématiques une structure hélicoïdale et surtout par le fait que nous avons pu obtenir de beaux plans de Grandjean entre lames de verre frottées, alors que Chatelain ([3]) a obtenu, en fondant un corps nématique entre lames frottées suivant des directions non parallèles, des plages tordues de Mauguin. Des parois qui sont capables d'imposer une torsion à un milieu nématique, sont probablement capables de créer des distorsions dans un milieu spontanément hélicoïdal, faisant prendre à l'angle des directions d'allongement des molécules de deux feuillets cholestériques élémentaires successifs une valeur $\Delta\varphi \neq \Delta\varphi_N$. Nous admettrons que $\Delta\varphi$ ne peut qu'être plus grand que $\Delta\varphi_N$, c'est-à-dire que p ne peut qu'être inférieur à p_N.



Rotation de la vibration lumineuse en fonction de l'épaisseur [courbe tracée pour $u = 1$, $B = (A/2)\,p_N^2$]. Les traits gras représentent une frange noire détriplée.

Soit un coin et soit $\alpha = u\pi$, avec $0 \leqq u \leqq 1$, l'angle des directions imposées aux limites; pour les épaisseurs $e_k = [(u + k - 1)/2]\,p_N$, $e_{k+1} = [(u + k)/2]\,p_N$, etc. ($k$ entier $\geqq 1$) s'établissent des structures normales, puisque les torsions totales correspondantes auront pour valeur $\varphi_k = (u + k - 1)\,\pi$, $\varphi_{k+1} = (u + k)\,\pi$. Pour des épaisseurs e comprises entre e_k et e_{k+1} la torsion pour satisfaire aux conditions aux limites reste constante et égale à φ_k et le pas prend une valeur $p = [2/(u + k)]\,e$, variable de façon continue avec e; au passage de la valeur e_k, p a varié brusquement de $p_N = [2/(u + k - 1)]\,e_k$ à la valeur $p = [2/(u + k)]\,e_k$. Tout le long des surfaces cylindriques parallèles à l'axe hélicoïdal et s'appuyant sur les lignes de niveaux e_k, e_{k+1}, etc., vont s'accoler des structures de pas très différent surtout si k est petit. Ceci permet de prévoir que ces surfaces de discontinuités perpendiculaires au plan de la préparation seront d'autant plus visibles que k sera plus petit, et cela que la mise au point se fasse sur la paroi supérieure ou inférieure de la préparation;

leurs visibilités en lumière naturelle pour un éclairage convenable s'explique par des phénomènes de réflexion. Ces propriétés conformes à ce que révèle l'expérience, restent inexpliquées dans l'hypothèse des plans.

La meilleure justification est apportée par l'étude du pouvoir rotatoire : pour les mélanges que nous étudions, la formule de De Vries donnant le pouvoir rotatoire spécifique peut se ramener avec une assez bonne précision à $\rho = Ap$ (A = Cte pour une longueur d'onde et une température donnée) ([1]). Si notre hypothèse est exacte, la rotation β de la vibration lumineuse doit subir des variations brutales au passage de l'épaisseur e par les valeurs e_k, e_{k+1}, etc. En effet si l'on appelle interne le bord de la surface de discontinuité situé du côté des épaisseurs décroissantes et externe son opposé, on trouve théoriquement :

pour $e = e_k - \varepsilon$,

$$\beta_{Ik} = \rho e_k = Ap_N e_k = \frac{2A}{u+k-1} e_k^2 = \frac{A}{2} p_N^2 (u+k-1);$$

pour $e = e_k + \varepsilon$,

$$\beta_{Ek} = \rho' e_k = Ap e_k = \frac{A}{2} p_N^2 \frac{(u+k-1)^2}{u+k}. \qquad \text{avec} \quad \beta_{Ik} - \beta_{Ek} = \frac{A}{2} p_N^2 (u+k-1 > 0).$$

L'expérience vérifie que $\beta_{Ik} > \beta_{Ek}$, ce qui explique que les discontinuités de Grandjean soient surtout visibles en lumière polarisée et pour les faibles épaisseurs (k petit); ces variations brutales, combinées avec la variation parabolique entre deux discontinuités de la rotation, expliquent les dégradés de teintes si beaux dans l'observation en lumière blanche. Si β_M est la rotation pour $e_M = (e_k + e_{k+1})/2$ on démontre que, quel que soit u, β_{Ik} est un peu inférieur à β_M et β_{Ek} légèrement supérieur; si donc on amène une frange noire en e_M le bord intérieur de la discontinuité k et le bord extérieur de $k+1$ sont éteints en même temps (*fig.*).

Toutes ces conséquences, presque quantitatives, sont vérifiées par l'expérience; elles permettent de conclure à l'inexistence des « plans » de Grandjean et à l'existence, dans les préparations cholestériques d'épaisseurs variables, de discontinuités que nous proposons de nommer les « cloisons » de Grandjean; elles n'apparaissent que lorsque les parois imposent des conditions d'orientation strictes aux molécules qui sont à leur contact.

(*) xéance du 30 octobre 1961.
([1]) P. CHATELAIN et R. CANO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1815.
([2]) HL. DE VRIES, *Acta Crist.* 4, 1951, p. 219.
([3]) P. CHATELAIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 66, 1943, p. 105.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
Faculté des Sciences, Montpellier.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Maclage du béryllium à haute température et recristallisation après maclage étudiée à l'aide d'une méthode optique de détermination de l'axe sénaire et par rayons X.* Note (*) de MM. **Pierre Pointu**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

En laminant entre 1000 et 1070°, avec de faibles taux de corroyage, des monocristaux, on observe un maclage $(10\bar{1}2)$ très important, spécialement si la direction de laminage et l'axe sénaire coïncident. Ce mode de déformation, extrêmement inhabituel, aussi près du point de fusion du métal, semble plus dû à la difficulté des glissements possédant une composante selon l'axe sénaire qu'à une diminution de la contrainte critique de maclage. On a pu aussi observer de très rares mais grosses macles $(11\bar{2}1)$.

Observation des macles $(10\bar{1}2)$ *après laminage à* 1000 *et* 1070°. — 1. Les bords des macles sont ondulés, fréquemment en liaison avec des inclusions; les extrémités sont élargies et souvent à faces rectilignes selon les traces des plans $(10\bar{1}0)$, de même que les jonctions de deux systèmes différents indiquant un relâchement de contraintes par glissement.

On observe aussi une adaptation par rotation de blocs de la matrice autour d'axes $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

2. On voit parfois de petites macles au voisinage des grosses, laissant supposer une croissance par coalescence de petites macles voisines.

3. Les intersections de macles donnent lieu à de véritables nouveaux grains ayant l'orientation de la macle secondaire (B) et s'étendant parallèlement à la macle principale (A) aux dépens de celle-ci (*fig.* 1).

Observations après recuit. — Par recuit de 2 h à 750°, outre la naissance de nouveaux grains et la disparition de macles, on observe que :

1° certains grains naissent dans la matrice avec des contours polygonaux selon des directions privilégiées;

2° les macles du système principal disparaissent par croissance d'îlots ou bandes nés au cœur de la macle et possédant l'orientation de la matrice; ceci implique une mémoire des phénomènes de la croissance, probablement liée aux impuretés et défauts (*fig.* 2);

3° les anciens grains et macles qui ont été absorbés par la matrice apparaissent en relief après polissage mécanique; cette différence de dureté n'étant pas due à une variation d'orientation comme on peut le voir en micrographie et radiocristallographie, semble rattachée à une nouvelle répartition des impuretés se produisant lors de la migration des frontières à une température inférieure à celle de solubilisation;

4° la recristallisation aux intersections de macles ne se fait pas au hasard, ainsi que le montre la figure 3 donnant l'orientation de l'axe sénaire des nouveaux grains, déterminés optiquement comme expliqué plus loin.

Une étude grain à grain par rayons X, après recuit de 2 h 30 mn à 1000° montre que les grains restants sont de deux sortes : ceux dont l'orientation est voisine d'une orientation de macle et ceux qui sont essentiellement déduits de la matrice par une rotation de 30° autour de l'axe sénaire (*fig.* 4); ceci est analogue à la rotation de 30° autour d'un axe octaédral observée dans le système de cubes à faces centrées (relation de Beck). Les grains qui n'appartiennent pas à l'une ou l'autre de ces catégories ne sont rencontrés que très rarement.

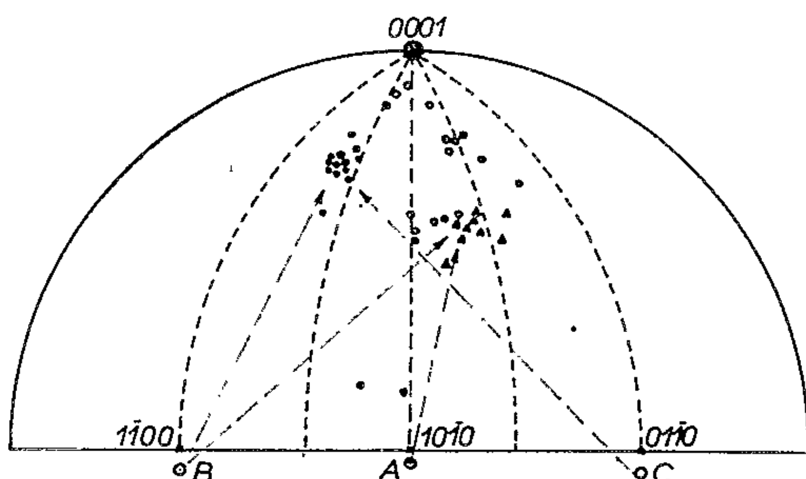




Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Monocristal laminé. Face (0001). (Lum. pol. × 80.)

Fig. 2. — Monocristal laminé et recuit 2 h à 750°. Face (1010). (Lum. pol. × 60.)



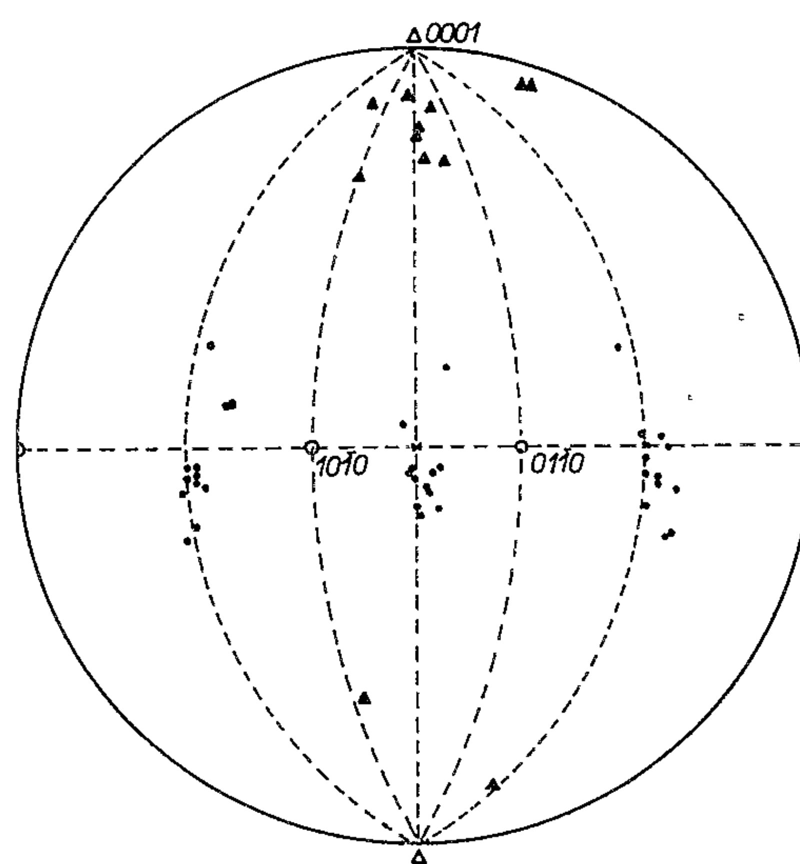


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Orientation de l'axe sénaire des nouveaux grains après recuit de 2 h à 750°. Les triangles représentent les grains nés de l'intersection « macle A-macle B ». Les cercles pleins ceux nés de l'intersection « macle B-macle C ». Les cercles vides ceux dont l'appartenance n'est pas certaine.

Fig. 4. — Monocristal laminé et recuit 2 h 30 mn à 1000°. Orientation des nouveaux grains qui ne sont pas voisins d'une orientation de macle. Les cercles représentent les pôles $(10\bar{1}0)$, les triangles les pôles (0001). Les mêmes figures vides sont relatives à la matrice. Noter la rotation de 30° autour de l'axe sénaire.

Détermination optique de l'axe sénaire. — Par rotation de 360° dans son plan d'une surface polie de métal hexagonal, examinée entre nicols croisés, on obtient quatre valeurs maximales et minimales de lumière transmise en liaison avec la position du vecteur de polarisation par rapport à la trace du plan de base. Ce phénomène est influencé par la qualité, le réglage et les contraintes de l'optique utilisée, mais ne permet de déterminer que la trace du plan de base et à 90° près.

L'application de la théorie de la réflexion métallique et l'expérience montrent qu'on peut supprimer deux des valeurs maximales par rotation de l'analyseur, supprimant ainsi l'indétermination de 90°. A l'aide d'un photomultiplicateur, on trace expérimentalement la surface des intensités de lumière transmise. Après suppression de deux valeurs maximales et pour une série de cristaux d'orientations différentes, on constate qu'elle est presque de révolution; l'ellipticité des sections droites atteint au plus 5 % pour un choix convenable de l'optique.

Pour deux cristaux d'orientations différentes, les surfaces sont égales et de révolution : leur intersection sera donc une courbe plane. Le plan de celle-ci contiendra la direction du vecteur électrique conduisant à l'égalité d'éclairement des deux cristaux et sera un plan de symétrie pour les axes des deux surfaces.

La comparaison d'un grain d'orientation inconnue à deux grains connus détermine donc l'axe de révolution cherché et, par suite, l'axe sénaire. La recherche des orientations peut se faire de proche en proche, mais la méthode est particulièrement utile dans les études de recristallisation sur monocristaux où les éléments de référence peuvent, par exemple, être la matrice et un système de macles.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la « formation de la Brenne » et ses extensions en Montmorillonais et en Châtelleraudais.* Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La « formation de la Brenne » se serait mise en place, pour l'essentiel de son volume, au cours de la seconde moitié du Bartonien.

1. La diversité des faciès en Brenne. — 1° *Entre la Creuse et la Claise.* — *a.* Le faciès le plus commun est celui d'un grès tendre, grossier, de teinte claire, souvent veiné ou taché de rouge (Lingé, Migné), parfois rutilant (Château du Bouchet). Le ciment est une pâte kaolinique plus ou moins richement imprégnée de silice. Certains niveaux sont franchement graveleux, d'autres exclusivement argileux. En divers points enfin, apparaissent de véritables galets (quartz, silex, chailles) localement cimentés en poudingue : ainsi entre la route D. 24 et le Breuil Cornard (Nord-Est de Ciron), entre la Roche et l'étang des Grandes Fourdines, aux Minets (Nord-Est de Ruffec).

b. Ce « cailloutis à chailles » prend un développement remarquable au Nord-Est de Tournon-Saint-Martin : dans cette région il est interstratifié dans une série détritique encadrée par des niveaux calcaires qui permettent de préciser sa position stratigraphique :

— *à la Bidauderie*, on exploite des argiles réfractaires, noires à la base, grises ou bistres dans la partie moyenne, blanches au sommet (2 à 3 m au total). Elles sont surmontées par une formation argilo-siliceuse gris-clair (argilolithes plus ou moins imprégnées d'oxydes de fer);

— *à la Blinerie*, on voit affleurer le cailloutis à chailles puissant de 1 à 4 m : les galets de cailloutis, de forme et de taille très variables, sont noyés dans un sable graveleux et argileux qui abandonne au lavage une argile blanche représentant parfois près du tiers du volume total de la gangue. La fraction lavée ($< 40\ \mu$) comporte encore 11, 5 % de quartz et renferme une forte proportion de kaolinite très bien cristallisée. Des argiles réfractaires, blanches à la partie supérieure (30 cm), grises ou noires au-dessous (1,50 m), sont subordonnées au cailloutis. Les argiles blanches offrent le même diagramme radiocristallographique que l'argile kaolinique de la gangue du cailloutis; dans les argiles noires la kaolinite est mal cristallisée et la teneur en quartz s'élève à 15 %. Minéralogiquement elles sont comparables aux argiles de la Bidauderie qui renferment 10 à 16 % de quartz et dans lesquelles l'examen aux rayons X a révélé la présence de kaolinite et de montmorillonite, ainsi que divers minéraux micacés (muscovite, etc.) (1);

— *à la Marne et à la Brousse*, le cailloutis repose directement sur les marnes à Ostracées. A Pierre-Levée il est cimenté en un poudingue qu'on retrouve au Nord-Est de la Borde : le ciment est tantôt siliceux ou argilolithique, tantôt ferrugineux; à la Blinerie, le cailloutis est surmonté par des

grès ferrugineux. Quant aux « grès de Brenne » typiques, ils affleurent entre Pierre-Levée et Pèteloup. A Bécheron ces grès sont subordonnés aux marnes lacustres et aux meulières qui couronnent la butte cotée 139 (Tongrien supérieur ou Sannoisien);

— or, *à la Ribellerie* (Nord-Ouest de Lureuil) la formation de la Brenne repose sur des calcaires qu'on s'accorde à placer au niveau du calcaire de la Bussière, lequel a donné lieu à de nombreuses discussions, mais paraît devoir être rangé dans la première moitié du Bartonien. Dans cette perspective, la série détritique de la Brenne se serait donc mise en place entre le Bartonien moyen et le Tongrien moyen.

2° *Entre la Creuse et la Benaize* (la « Petite Brenne »). — Les divers faciès de la Brenne proprement dite s'observent de part et d'autre du cours de l'Anglin : au Nord de Bélabre les grès sont légèrement ferrugineux; au Peu (Ouest de Bélabre), comme au Nord de Lignac, des lentilles de graviers ou de galets existent à certains niveaux. Enfin le cailloutis à chailles apparaît au flanc des vallées confluentes de l'Anglin, de l'Abloux et de la Sonne, notamment près de la Leuf (Ouest de Prissac), où la tranchée de la route D. 55 le montre interstratifié dans la série détritique, et à Beauvais (au Nord de Dunet).

2. En Montmorillonais. — Entre le cours de la Benaize et celui de la Vienne, la série détritique débute, plus communément qu'en Petite Brenne, par un niveau d'une exceptionnelle richesse en pisolithes ferrugineux. Tantôt il s'agit d'une argile résiduelle de décalcification, de teinte rouge brun : les calcaires jurassiques sous-jacents sont alors corrodés et lapiazés, parfois silicifiés (ainsi au Sud de Sillars). Tantôt c'est une formation de transport : sables quartzo-feldspathiques jaunâtres ou rougeâtres, argiles sableuses grises (ainsi à 2 km au Sud-Ouest de Journet, route D. 121). Les pisolithes — dont la taille va de celle d'un pois à celle d'une noix —, sont soit libres, soit cimentées en blocs énormes (à Maviaux et à Villesalem). Au-dessus de ce niveau à pisolithes vient la masse des argiles ou des sables argileux, des grès et des argilolithes qui constituent le sous-sol d'une partie des brandes du Montmorillonais. A la périphérie du plateau tertiaire qui s'étend au Nord de Lussac nous avons constamment observé la présence du niveau à pisolithes et celle des faciès meubles ou cimentés qui le surmontent. En divers points (au Nord-Est de Civaux, à Leignes, au Nord-Est de Sillars) les marnes lacustres tongriennes ont été exploitées et la série détritique leur est systématiquement subordonnée.

Les mêmes relations stratigraphiques s'observent à l'Ouest du cours de la Vienne, à Fontliasmes (Nord-Ouest de Mazerolles) et au Plaix (Ouest de Bouresse) : au Plaix les sables argileux gris et les argiles blanches ou jaunes qui succèdent aux argiles à pisolithes, n'ont plus que quelques mètres d'épaisseur.

3. En Chatelleraudais. — A l'est de Dangé, la région comprise entre la ferme de Villiers et le sommet de la butte cotée 114 présente le schéma-

tisme d'un bloc diagramme : les grès du Turonien supérieur, exploités entre Villiers et les Mouillères, ont été intensément silicifiés et offrent, en cassure fraîche, un aspect vitreux.

Entre Villiers et les Lans, la présence de blocs d'un conglomérat siliceux à silex et à débris de Spongiaires, au sein duquel on reconnaît des galets de quartz très bien roulés, prouve que la nappe des argiles à silex sénoniennes avait été considérablement amincie et superficiellement ravinée avant la mise en place du Sidérolithique de transport (Surface infra-sidérolithique).

Les terrains du Sidérolithique de transport affleurent sur les flancs de la butte 114 et se signalent par leur teinte rouge brun et par l'extrême abondance des fragments de minerai de fer inclus dans ces sables argileux. Il s'agit ici, non pas de pisolithes cimentées comme en Montmorillonais, mais d'un minerai massif formant des bancs ou des lentilles au sein de la série détritique.

Au sommet de la butte enfin, le calcaire lacustre se dispose dans le plan de la « Surface post-sidérolithique » qui constitue l'élément morphologique fondamental de ces contrées.

A la Roche-Posay (au Sud de l'établissement thermal et à la Gilbertière), comme à la Vivonnerie (au Sud d'Archigny), le cailloutis à chailles ainsi que les sables kaoliniques et les argiles blanches qui lui sont associés sont subordonnés, de la manière la plus nette, à la masse des calcaire lacustres d'entre Vienne et Gartempe.

Conclusions. — 1° Dans l'étendue du domaine envisagé, la mise en place de la « formation de la Brenne » a suivi le dépôt du calcaire de Lureuil (début du Bartonien) et précédé le dépôt des Calcaires du Poitou et de la Touraine (Tongrien) : cette formation appartient donc, pour l'essentiel de son volume, au Bartonien moyen et supérieur.

2° Le cailloutis à chailles fait partie intégrante de la formation de la Brenne.

3° Le niveau des argiles à pisolithes de l'extrême base de la série détritique procède vraisemblablement du remaniement massif, au début de l'épandage, des argiles résiduelles de décalcification qui nappaient les calcaires jurassiques en affleurement dans le plan de la « Surface infra-sidérolithique ».

4° La présence, au sein des Calcaires du Poitou et de la Touraine eux-mêmes, d'horizons gréseux ou argileux parfois riches en pisolithes, témoigne de l'efficacité des remaniements superficiels dans le plan de la « Surface post-sidérolithique », à la périphérie des nappes lacustres en question.

(*) Séance du 23 octobre 1961.
(1) Ces renseignements nous ont été communiqués par les Laboratoires de la Société française de Céramique.

(Institut de Géographie, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Subsidence continue et dépôts houillers.*
Note (*) de M. **Jean Fabre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La nécessité d'envisager, pour certains sédiments propres aux séries continentales de type houiller, un enfouissement rapide et simultané sur de très grandes surfaces s'accorde mal, dans quelques cas, avec l'hypothèse d'une subsidence lente et continue et conduit à invoquer un processus discontinu par saccades.

Les sédimentations de type houiller sont remarquables par l'hétérogénéité de leurs constituants (grès, schistes, charbon, etc.). Suivant les bassins ou les formations, ceux-ci constituent *ou non* des cyclothèmes, chaque terme étant alors lié au précédent par une relation génétique et dans une certaine mesure prévisible. Sauf exception (invasions marines), on peut penser que pendant toute la durée du phénomène l'aire intéressée s'est constamment trouvée au voisinage de la cote o que serait le sommet de la nappe phréatique. Si le dépôt d'un banc d'argilite ou de grès peut se produire dans des conditions et suivant des modes divers, la formation d'une veine de charbon suppose, elle, deux conditions nécessaires : d'une part, un couvert végétal proche et suffisamment dense pour fournir la matière première du sédiment et constituer un filtre assez efficace, de telle sorte que la matière organique puisse s'accumuler sans se mélanger à un quelconque apport détritique, sinon l'on obtiendrait un schiste charbonneux et non une veine de charbon [cas des sédiments actuellement en formation dans le delta du Mississipi ([1])]; d'autre part, un affaissement suffisant pour que ce sédiment puisse être préservé. La naissance d'un sol fossile à radicelles traduit des conditions paléogéographiques très proches des premières. Deux sortes de théories ont été avancées pour rendre compte de ces successions cycliques. L'une, due à P. Pruvost ([2]), fait intervenir une subsidence par saccades avec un temps mort au niveau de chaque « mur »; l'autre admet une subsidence continue et explique les superpositions rythmiques observées, soit par des affaissements dus à la compaction des sédiments et en particulier du charbon ([3]), soit par les divagations périodiques d'un réseau hydrographique.

L'existence de tels réseaux et l'importance géologique de leurs déplacements au cours des temps dans des aires continentales en voie d'affaissement ont été démontrées ([4]). Ce type d'hypothèse ne peut être appliqué sans discernement à tous les bassins houillers. Dans bien des cas la subsidence ne paraît pas être (en particulier lorsqu'on n'observe pas de cyclothèmes ou seulement des « cyclothèmes incomplets ») ce phénomène lent et continu oscillant peu autour d'une vitesse critique qu'imaginent quelques auteurs ([5]). Dans un certain nombre de cas on ne peut éviter de faire intervenir des variations importantes dans son déroulement. A des affaissements rapides pouvaient succéder des temps d'arrêt. C'est le cas pour des sédiments

dont le dépôt et la conservation impliquent un enfouissement dans des délais assez brefs; des couches ont été sédimentées définitivement sans que les traits fugitifs de leur stratification aient subi une quelconque altération, et ce tout en restant au voisinage de la cote o. Par exemple :

1° Les horizons de grès éoliens sont exceptionnels dans les séries houillères pour des raisons climatiques, mais il en existe semble-t-il dans quelques provinces (Sahara par exemple). Formés à l'air libre, à l'état de sables éminemment vulnérables, ils ont été enfouis assez vite pour que leur stratification caractéristique ne subissent point de remaniements postérieurs.

2° Les horizons de grès « nébuleux » ne sont pas rares dans les bassins limniques. Déposés en eau agitée, ils paraissent dus à de petits courants de turbidité sur le fond du lac ou du marais. Nous les observons tels qu'ils se sont déposés, plusieurs centimètres ou décimètres de sables et argiles en une seule fois et non remaniés dans la suite.

3° Une couche de charbon de 1 à 2 m d'épaisseur représente une accumulation végétale litée, mais relativement très homogène, 10 à 15 fois plus forte. Pour qu'une telle accumulation puisse être préservée sur de très grandes surfaces en conservant son caractère d'homogénéité primitive il a fallu que son enfouissement soit important, rapide et général dans l'aire de subsidence (6). Il n'est, en revanche. pas surprenant que ce sédiment n'ait pu subsister dans certains bassins à subsidence faible, comme on en rencontre sur le bouclier saharien.

4° Nous avons décrit dans le Stéphanien alpin un horizon de phtanite à *cf. Cyanophycées*. Celui-ci résulte de la fossilisation quasi instantanée (toutes proportions gardées) d'un carton végétal accumulé sur 1 à 2 m d'épaisseur et dont les tubes microscopiques ne montrent aucune trace d'écrasement. Là encore enfouissement et pétrification ont été rapides, comme pour le charbon qui l'accompagne parfois.

5° Les troncs debout sont bien connus dans le terrain houiller. On en a cité en maints endroits. Nous en avons récemment observé dans le bassin d'Alès, vers le sommet de l'Assise de Champclauson, conservés à plusieurs niveaux dans une stampe d'une vingtaine de mètres surmontant une veine de charbon, et dans le Namurien de Taoudeni (Sahara occidental). Les premiers, larges de 20 à 80 cm peuvent atteindre 1,50 m de hauteur.

Pas plus que leurs racines encore en place, ils ne montrent de traces de compression verticale, de tassement important. Vivant au voisinage de la « cote o » comme le montre leur système radiculaire, ils ont été enlisés par une succession de bancs décimétriques de schiste sableux et de grès argileux fins. Or ces roches se sont sédimentées avant que ne se décompose le tissu végétal et n'ont plus été remaniées ensuite. Par contre, une période de stabilité a dû suivre puisqu'ils avaient déjà acquis une compacité suffisante au moment de l'arrivée des grès sus-jacents. Donc une phase d'enfouissement rapide (mais non brutale) et définitive d'un à plusieurs mètres, suivie d'un arrêt qui se traduit actuellement par une discrète

cicatrice d'érosion. Imaginer dans ce cas un apport massif de sédiments dans un marais en contre-bas, soumis à une subsidence lente et continue ne rend compte ni de la nécessité où l'on se trouve d'une cote o à peu près permanente, ni de la nature des roches déposées. La compaction de la veine sous-jacente a pu jouer un rôle mais ne peut être tenue pour seule responsable de ce phénomène plusieurs fois répété. Ce facteur ne joue d'ailleurs pas pour le tronc légèrement déformé de Taoudeni. Il s'agit là d'un phénomène qui peut être quasi simultané sur de grandes surfaces et non des produits du capricieux vagabondage d'un fleuve de plaine. L'hypothèse d'une saccade de la subsidence me paraît plus adéquate.

Les arrêts de subsidence sont plus difficiles à déceler. Bien des sols de végétation et les surfaces d'érosion étendues les soulignent. Ces arrêts pourraient être, avec l'accroissement de l'apport détritique, l'une des causes des débordements, ruptures de berges et divagations fluviales.

Enfin, il faut rappeler que la formation d'un sol de végétation étendu et celle d'une couche de charbon d'une part, la sédimentation de bancs continus de grès stériles ou à débris végétaux, de schistes à plantes flottées ou à faune limnique d'autre part, supposent des conditions paléogéographiques différentes, réalisées souvent sur des aires considérables, et non des accidents locaux comme des déplacements de lits.

En résumé, la sédimentation de type houiller, où l'on a l'avantage de posséder fréquemment le repère qu'est la surface de la nappe phréatique, ne peut être interprétée, dans tous les cas, par une subsidence continue qui aboutirait, puisqu'on a une idée des vitesses d'enfouissement nécessaires à certains de ses termes, à des accumulations bien supérieures à ce qu'on observe. L'hypothèse d'une subsidence discontinue, tantôt rapide, tantôt lente ou nulle, procédant par saccades, éventuellement la possibilité de mouvements positifs, rend aussi mieux compte de la nature des sédiments ainsi déposés et de leur répartition. Ce processus discontinu est d'ailleurs celui de bien d'autres phénomènes naturels, le jeu des failles par exemple, qui n'est pas sans rapport avec celui que nous étudions ici (⁷).

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(¹) H. N. Fisk, 4ᵉ *Cong. strat. carbonifère*, Heerlen, I, 1960, p. 187.

(²) P. Pruvost, *Liv. jubil. Soc. Géol. Fr.*, 1930.

(³) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug.*, 8, 1954; P. Stassen, 3ᵉ *Cong. strat. carbonifère*, Heerlen, II, 1952, p. 593.

(⁴) A. Bersier, *Ecl. géol. Helv.*, 51, nº 3, 1958, p. 842.

(⁵) A. Bouroz, 4ᵉ *Cong. strat. carbonifère*, Heerlen, I, 1960, p. 65.

(⁶) L'épaisseur des couches de charbon et la finesse de ce sédiment sont considérés parfois comme un argument pour une subsidence lente et continue. De rares données permettent de penser que quelques millénaires suffisent à la formation de 1 m de charbon. A l'échelle des temps géologiques, et compte tenu des étroites conditions paléogéographiques nécessaires à son dépôt, la constitution d'une veine apparaît ainsi sur une verticale comme un épisode assez bref de l'histoire de la sédimentation.

(⁷) E. Wegmann, 18ᵉ *Cong. géol. intern.*, London, Part IV, 1950, sect. C, p. 83.

(*Centre de Recherches sahariennes du C. N. R. S.*)

GÉOLOGIE. — *Flore pollinique des cinérites du lac Chambon (Puy-de-Dôme).* Note (*) de MM. **Henri Elhai** et **Aimé Rudel**, transmise par M. Gaston Delépine.

Les cinérites du lac Chambon, dans le massif volcanique du Mont-Dore, apparaissent dans la topographie sous forme de petites buttes arrondies recouvertes de végétation. Quelques affleurements aux abords immédiats du lac ont permis la récolte d'empreintes foliaires. M. Boulay ([1]) qui, le premier, en a fait l'étude ne tire aucune conclusion sur l'âge de cette formation, en raison des espèces peu nombreuses et du mélange de végétaux pliocènes et quaternaires.

La flore du lac Chambon a été, par la suite, plus ou moins confondue avec celle récoltée près du village de Varenne, situé à environ 1 km à l'Ouest du premier dépôt.

De nouvelles couches de cinérites mises à jour récemment à droite de la route qui conduit de la Nationale 496 à la plage du lac ont permis à l'un de nous de recueillir un très grand nombre d'empreintes végétales. P. Grangeon ([3]) qui en assure la détermination, situe la cinérite fossilifère à la base du Villafranchien.

Toutes les couches cinéritiques que nous avons observées plongent vers l'Ouest d'environ 45° et ont subi, par place, un broyage assez intense. Il existe une alternance de niveaux grossiers grisâtres et de bancs plus finement sédimentés. On note, également, la présence de lits sableux riches en éléments ryolitiques et en minéraux lourds, où prédomine la hornblende basaltique.

Les échantillons qui se sont montrés riches en pollen proviennent des cinérites légères et des horizons ligniteux (échant. n°s 3, 3 A, 3 B et 4). Un échantillon (échant. n° 104) a été prélevé dans la butte cinéritique située à proximité du lac pour permettre des comparaisons avec les premiers.

Dans la stratigraphie montdorienne les couches du lac Chambon sont situées, par la majorité des géologues, entre la série de la Bourboule et les alluvions ponçeuses.

La répartition des genres et espèces (tableau : analyse pollinique des cinq échantillons) confirme la datation tirée de l'étude des restes macroscopiques. Comme l'a montré F. Florschutz ([2]), plusieurs groupements végétaux peuvent être distingués dans les gisements du début du Pléistocène : l'un d'eux est formé de plantes communes au Tertiaire, dont l'importance diminue à la fin du Pliocène et qui disparaissent presque avec le premier refroidissement quaternaire (*Sequoia, Sciadopitys, Liquidambar*); un autre groupe est formé de plantes toujours présentes au début du Quaternaire,

Résultats des analyses polliniques.

Le pourcentage des genres et espèces est calculé en fonction du nombre des pollens d'arbres (y compris *Corylus*).

	3.	3A.	3B.	4.	101.
Pinus type *Sylvestris*	65,3	40,3	35,8	7,3	35
Pinus type *Haploxylon*	0,3	2,1	0,3	–	1
Picea	4	11,6	3,3	63,9	29,6
Abies	0,3	–	–	0,6	0,8
Larix	0,7	0,7	–	2	–
Tsuga	0,3	2,1	0,8	7,3	2,6
Sciadopitys	0,3	–	–	0,8	0,8
Cupressaceæ	1,4	1	–	0,4	–
Type *Sequoia*	0,7	–	–	–	–
Juglans	–	0,7	–	0,2	–
Carya	4	1,7	1,1	1,5	3
Pterocarya	1	0,7	0,4	0,2	0,4
Liquidambar	–	–	–	0,2	0,4
Betula	10,7	2,4	16,1	6,7	3
Alnus	4	9,5	26,3	1,5	–
Fagus	1	11,6	–	2,5	16,3
Ulmus	1,4	5,6	1,4	0,8	3
Quercus	0,7	4,5	2,2	0,6	1,5
Tilia	0,3	–	–	0,2	0,4
Carpinus	1,7	3,8	1,1	0,4	1,8
Corylus	2	1,7	11	2,7	0,4
Myrica	–	–	–	0,2	–
Ilex aquifolium	–	–	–	0,2	–
Polygonium persicaria	–	–	–	0,4	–
Sparganium + *Potamogeton*	–	–	–	0,4	0,4
Gramineæ	1	3,5	–	1,2	1,5
Typha + *Alisma plantago*	0,3	–	0,2	–	–
Type *Taraxacum*	–	–	–	0,2	–
Ericaceæ	4,5	1,7	1,1	0,4	2,4
Osmunda regalis	57,6	0,7	–	–	0,4
Filicales monolètes	13,2	–	5,8	–	–
Filicales trilètes	2	–	–	–	–
Chenopodiaceæ	0,3	–	–	–	–
Nuphar	–	0,3	–	–	–
Rubiaceæ	–	0,3	–	–	–
TOTAL DES POLLENS ET SPORES	306	308	293	483	277

mais avec de faibles pourcentages (Juglandacées, *Pinus* de type *Haploxylon*, *Tsuga*). Le groupe le plus important reste celui des arbres des régions tempérées : Pinus, Betula, Ulmus, etc., avec parfois, comme ici, de forts pourcentages de *Fagus*. Ce type de paysage forestier que suggère l'analyse pollinique des échantillons prélevés au lac Chambon a déjà été rencontré, avec de faibles différences, dans le Velay ([4]). On peut vraisemblablement le dater d'une période relativement tempérée du Villafranchien.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) M. BOULAY, *Flore pliocène du Mont-Dore*, 1892.

(2) G. DEPAPE, F. FLORSCHUTZ et Y. GUILLIEN, *La flore des argiles de Coulgens (Charente)* (*Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1954).

(3) P. GRANGEON et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2594.

(4) P. BOUT, *Le Villafranchien du Velay et du bassin hydrographique moyen et supérieur de l'Allier, corrélations françaises et européennes. Th. Sciences Analyses polliniques* de F. FLORSCHUTZ, 1960.

GÉOPHYSIQUE. — *Expansion du Noyau, contraction de l'Écorce et cycles orogéniques.* Note de M. **Louis Cagniard**, présentée par M. André Danjon.

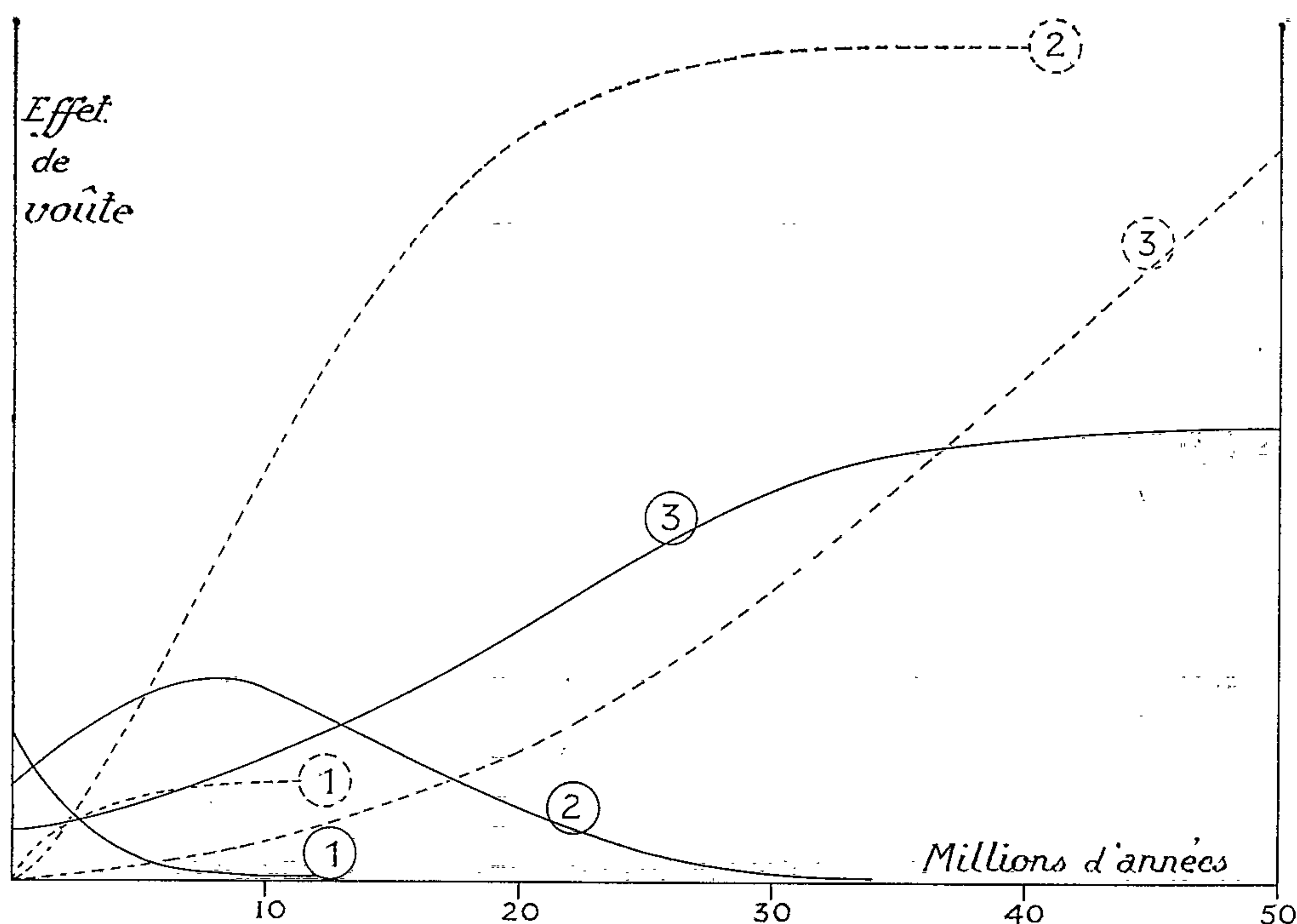
Ce n'est pas le refroidissement du Globe mais la chaleur libérée dans ses profondeurs par la radioactivité, qui contracte l'Écorce et la plisse.

Cette esquisse du mécanisme des cycles orogéniques prend place dans ma théorie unitaire de la constitution interne du Globe [1]. Manteau et Noyau ne diffèrent pas *essentiellement* par leur composition chimique. Selon les conditions de température et de pression, un même matériau peut, de façon réversible, revêtir le « faciès manteau » ou le « faciès noyau ». Le passage du premier état physique au second comporte une notable contraction et s'accompagne d'une très importante absorption de chaleur. Le domaine d'existence du « faciès noyau » s'identifie donc à celui des hautes pressions et des températures élevées. Aussi la chaleur dégagée dans les profondeurs du Globe par la désintégration des radioéléments entraîna-t-elle jusqu'à présent et assure-t-elle pour des milliards d'années encore l'expansion du Noyau aux dépens du Manteau, par conséquent la contraction du Manteau et de l'Écorce, génératrice des grands systèmes montagneux. On notera au passage que ces transformations se font à pression sensiblement constante, donc sans changement sensible de température. Le régime thermique du Globe est autostabilisé.

Je voudrais maintenant disséquer le mécanisme du phénomène et mettre en lumière son caractère cyclique. Il est commode d'employer les modes de raisonnement du calcul symbolique [2]. Je suppose, bien entendu, la symétrie sphérique. J'adopte une origine des temps où règne censément un régime hydrostatique. Une mince pellicule de masse unité, ceinturant le Noyau, passe alors brusquement du « faciès manteau » au « faciès noyau ». La contraction qui en résulte à la base du Manteau entraîne une rupture d'équilibre. Pour y faire face, un nouveau système de tensions élastiques se substitue, autant dire instantanément, au régime hydrostatique. Les choses ne se passent guère autrement que lorsqu'un mineur creuse une galerie dans le roc ou lorsqu'un maçon construit une voûte. Si la voûte tient, c'est que les voussoirs pressent latéralement les uns sur les autres. L'« effet de voûte » se manifeste ici par un excédent de la compression tangentielle sur la compression radiale, et c'est précisément ainsi que je le définirai. Le calcul évoqué ici, classique en théorie de l'élasticité, ne présente cependant pas d'intérêt en géophysique. Dans ce genre de questions l'élasticité, comme on s'en doute *a priori*, ne saurait jouer qu'un rôle effacé. Ce qui importe, c'est la diffusion ionique, ce sont les rajustements *séculaires* qu'elle implique.

Chacune des courbes de la figure représente l'évolution en fonction du temps, de divers « effets de voûte ». Les deux courbes (1) se rapportent à

un horizon du Manteau inférieur, les courbes (2) à un horizon du Manteau moyen, les courbes (3) à un horizon du Manteau supérieur ou de l'Écorce. Celles des courbes qui sont en trait plein figurent la fonction V (t), réponse à l'« excitation unité » définie plus haut. L'échelle des temps est très incertaine; il ne faut prendre en considération que l'*allure générale d'ensemble*.



C'est à la base du Manteau que la valeur initiale V(o) est la plus forte et que la fluidité séculaire est la plus prononcée. V(t) va donc y décroître d'une façon relativement rapide. Le dessin suppose, pour fixer les idées, que le régime hydrostatique est pratiquement rétabli au bout de 10 Ma = 10^7 années. Dans le Manteau moyen, on remarquera que V(t) *commence par croître* à mesurer que les couches sous-jacentes cessent d'assumer leur rôle de voûte de soutènement. N'empêche que la fluidité séculaire intervient à son tour et rétablit aussi le régime hydrostatique, après quelque 30 Ma. Dans l'Écorce la fluidité séculaire n'intervient presque plus, ou même plus du tout. La fonction V (t) est donc toujours croissante et tend asymptotiquement vers un maximum; *à la longue, l'Écorce finit par supporter toute seule l'effet de la décompression produite quelques dizaines de millions d'années plus tôt aux confins du Noyau.*

La désintégration radioactive est continue et régulière. Soit q l'accroissement de masse du Noyau par unité de temps. L'effet de voûte ϖ est l'intégrale des effets individuels V. Les fonctions $\varpi = q \int_0^t \mathrm{V}\, dt$ correspon-

dant aux mêmes niveaux que précédemment sont figurées en tirets. L'échelle des ordonnées est cinq fois plus petite pour la courbe (3) que pour les courbes (1) et (2). Ces deux dernières admettent une asymptote horizontale. La fonction (3) croît indéfiniment, prenant l'allure d'une fonction uniforme. *Sous un autre aspect, on retrouve ainsi le phénomène de concentration des effets de voûte dans l'Écorce.*

L'Écorce ne peut pas être comprimée au-delà de toute limite. Il faut qu'elle cède d'une façon ou d'une autre. Ainsi débutera la crise orogénique, avec ses manifestations classiques, ses fractures, effondrements, surrections, son volcanisme, son plutonisme, ses plissements, ses charriages, tous phénomènes qui n'ont pas un caractère local mais qui affectent l'Écorce terrestre *dans sa totalité.* N'ayons cependant pas la naïveté de leur attribuer un synchronisme ou une brutalité apocalyptiques. J'ai insisté au contraire sur la lenteur désespérante des processus de diffusion. La symétrie sphérique n'existe d'ailleurs pas. Ces ondes de compressions, qui ne sont en fait que de *pseudo-ondes* de diffusion, peuvent fort bien parvenir en certaines régions de la surface terrestre avec plusieurs dizaines de Ma d'avance ou de retard. A une même compression, certaines parties de l'Écorce résisteront, d'autres céderont facilement. Tantôt ce ne sera qu'affaire de résistance des matériaux, tantôt interviendront des raisons beaucoup plus subtiles d'épaisseur de voûte.

La crise orogénique a pour effet de délester, quelque peu brutalement, cette voûte devenue trop chargée, constituée par l'Écorce et le Manteau supérieur. Quant au Manteau profond, il n'est pas davantage affecté par les plissements de l'Écorce que ne sont troublées les profondeurs marines lors des plus violentes tempêtes. Un nouveau cycle commence. Après 150 Ma environ, l'Écorce sera de nouveau surchargée, et tout recommencera.

Un raccourcissement de 50 km de la circonférence terrestre semble suffire à la majorité des géologues pour rendre compte des plissements alpins envisagés au sens large. La discontinuité de densité Noyau-Manteau ne pouvant guère différer sensiblement de 3,75 C. G. S., le rayon du Noyau s'accroîtrait de 129 m/Ma, de moins de 20 km/cycle. C'est un ordre de grandeur vraiment modeste, et les géologues peuvent sans crainte exiger davantage de la géophysique.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142 et 2053; 252, 1961, p. 148 et 1045; 253, 1961, p. 504.

(2) Il est pourtant douteux que les phénomènes soient régis par des équations rigoureusement linéaires.

(*Centre d'Études géophysiques, Garchy, Nièvre*).

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Précisions nouvelles sur le stéréome de la feuille de l'Olivier* (Olea europea *L. Oléacées*). Note (*) de M. **Jean-Claude Roland** et Mlle **Madeleine Fourcroy**, présentée par M. Roger Heim.

Des recherches anatomiques basées sur l'ontogénie et l'histologie de la feuille de l'Olivier ont révélé que beaucoup de précisions au sujet de son stéréome restaient à acquérir : la disposition organographique du collenchyme interne ne dépend que du niveau, nullement de l'âge; pour la première fois, la notion de collenchyme fasciculaire est étendue à cette espèce; les deux modes connus pour l'épaississement pecto-cellulosique des collocytes s'y rencontrent séparément; l'extrême pointe de la feuille comporte un équivalent du tissu de transfusion.

Le stéréome de la feuille de l'*Olea europea* L. comprend d'une part, des sclérites diversement orientés dans le mésophylle, et, d'autre part, des cordons collenchymateux et sclérenchymateux accompagnant les nervures. Le cordon collenchymateux externe, le plus développé, existe tout au long du pétiole et de la nervure principale, sauf à sa pointe extrême; il est formé de collocytes ronds, typiques, fortement allongés. La structure des éléments sclérenchymateux est également typique; par contre, les points suivants méritent de retenir l'attention.

Le cordon collenchymateux interne. — C'est de beaucoup le plus particulier. On sait que son aspect, en coupe transversale, est essentiellement variable [Fourcroy ([1])]. Contrairement à ce que pensait cet auteur, la disposition et la forme des éléments sont fixés très précocement et correspondent à une évolution dans l'espace, nullement dans le temps. Inexistant dans le tiers supérieur du limbe (*fig.* 1, A), les collocytes apparaissent (*fig.* 1, B), puis s'étendent (*fig.* 1, C), pour occuper leur surface maximale (*fig.* 1, D), quand on observe progressivement le tiers médian du limbe, dans le sens apex-pétiole; simultanément, les éléments présentent une section rectangulaire caractéristique. Dans le tiers basal de la feuille, le cordon adaxial est accompagné d'un cordon fasciculaire, non encore signalé dans l'Olivier (*fig.* 1, E) et qui, dans cette portion limitée et basse du limbe, occupe petit à petit l'emplacement réservé, dans le tiers médian et supérieur de la feuille, au sclérenchyme annexé au xylème. Dans cette portion basilaire, les éléments du cordon adaxial présentent des sections rectangulaires, puis polygonales, puis rondes, alors que les éléments fasciculaires sont typiquement angulaires.

Histologie de la différenciation des collocytes. — Nous admettons, avec A. Duchaigne ([2]) que la collenchymatisation résulte d'une hypertrophie de la membrane primaire. Nous avons suivi son évolution en utilisant le rouge de ruthénium; chez l'Olivier, elle consiste, pour les collocytes abaxiaux, en un épaississement intramembranaire accompagné d'un comblement corrélatif des méats (*fig.* 2, B); tout se passe comme si la matière pectique diffusait dans la cellulose ce qui, au stade adulte, conduit

à l'observation des trois zones de coloration dégressive (*fig.* 2, C) s'opposant à la netteté, au stade jeune (*fig.* 2, A), de la lamelle moyenne. Pour les collocytes adaxiaux, au contraire, les parois s'accroissent essentiellement par voie centripète, à partir d'un parenchyme préexistant dont les méats sont nuls ou très réduits.

Les premiers collocytes qui apparaissent sont sous-épidermiques, abaxiaux et sagittaux, ce qui explique que, au stade adulte, les éléments les plus longs soient ceux de cette région (*fig.* 2, D). Puis la différenciation gagne de proche en proche toutes les cellules occupant la proéminence de

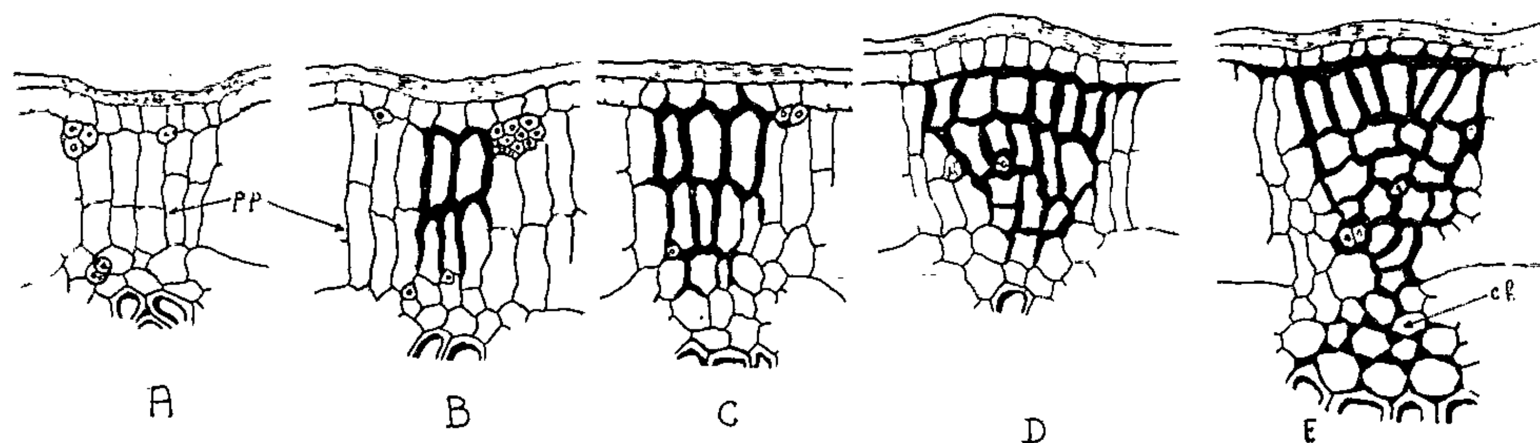


Fig. 1. — Modification dans l'espace (sens apical-basal) du cordon collenchymateux interne (A, tiers apical de la feuille; B, C, D, tiers moyen; E, tiers inférieur).p.p., parenchyme palissadique; c. f., cordon collenchymateux fasciculaire.

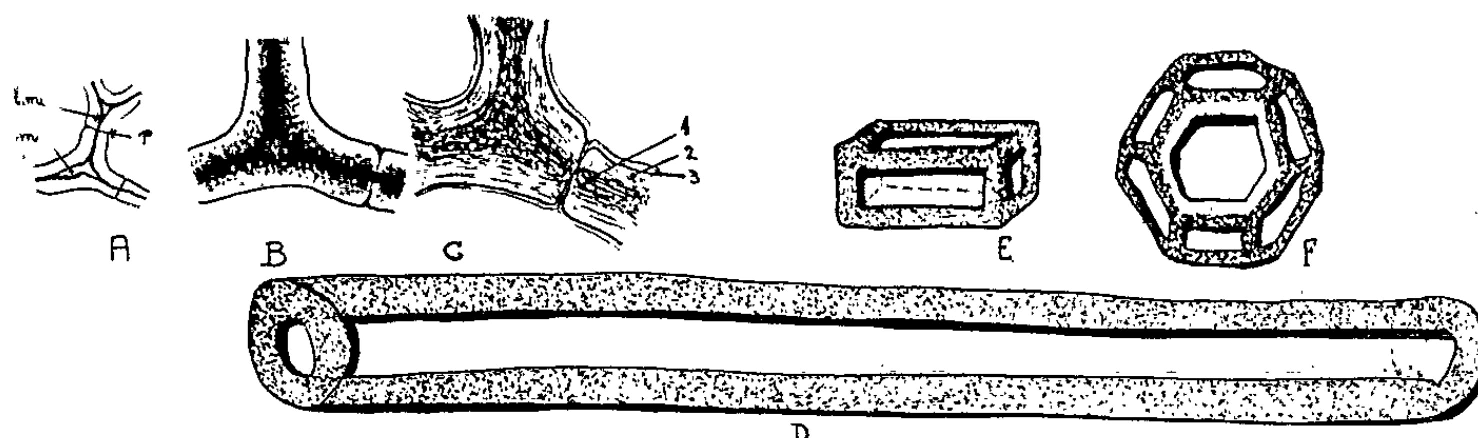


Fig. 2. — A, B, C, hypertrophie de la membrane primaire au cours de la collenchymatisation (cordon externe); D, E, F, figuration synthétique opposant les morphologies des collocytes (D, cordon externe; E, cordon interne, tiers supérieur; F, id. tiers inférieur). l. m., lamelle moyenne; m., méat; p., ponctuation; 1, 2, 3, les trois zones mises en évidence par le rouge de ruthénium.

la nervure. Pour tous, l'allongement s'acquiert lors de la croissance globale de la feuille. Au contraire, les collocytes du cordon interne, typiquement courts (*fig.* 2, E et F), ne subissent pas l'allongement caractéristique des éléments de soutien; leur état provient d'un processus cytologique particulier : le cloisonnement transversal des cellules, aux dépens desquelles ils s'établissent, continue tant que la taille définitive de la feuille n'est pas atteinte, alors que dans le cas général (cordon externe), les mitoses cessent précocement et la cellule est d'autant plus longue que l'élongation totale de l'organe est plus importante.

Particularités du sclérenchyme. — Le cordon sclérenchymateux interne présente, vers la pointe de la feuille, une extension et une modification non encore observées; il occupe tout le centre du limbe et comporte alors (*fig.* 3, A), des cellules courtes, globuleuses, qui possèdent un important épaississement membranaire lignifié et ponctué; au stade adulte, le protoplasme est résorbé. L'ensemble évoque une sorte de tissu de transfusion dont la disposition s'accorde avec la conception des auteurs [Chodat et Takeda (3)] qui considèrent un tel tissu comme formé d'hydro-

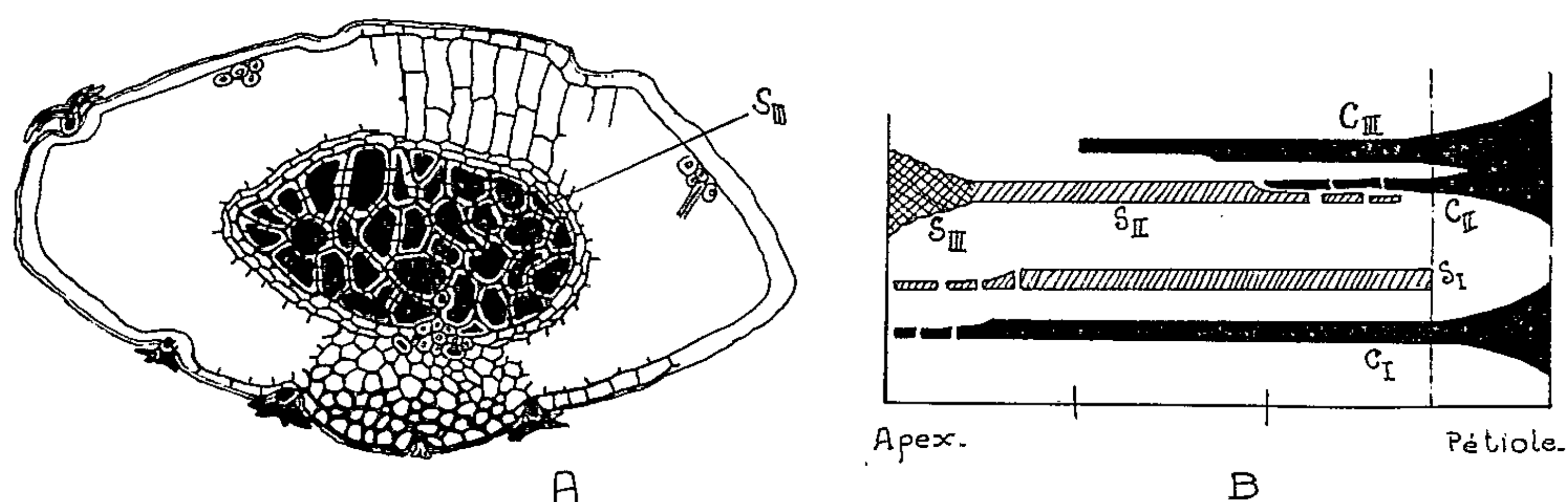


Fig. 3. — A, coupe transversale de la région apicale de la feuille. B, graphique montrant la répartition du stéréome de la nervure médiane en fonction du niveau de la feuille; C_I, cordon collenchymateux externe; C_{II}, cordon collenchymateux fasciculaire; C_{III}, cordon collenchymateux interne; S_I, cordon sclérenchymateux externe; S_{II}, cordon sclérenchymateux interne; S_{III}, massif de cellules sclérenchymateuses courtes formant un tissu de transfusion dans la pointe de la feuille.

cytes servant de soutien et de réservoir d'eau. Il serait ainsi possible d'intégrer ce type de cellules scléreuses à l'« appareil aquifère » [G. Lalanne (4)] si abondant dans les feuilles persistantes.

Nous avons traduit par le graphique de la figure 3 B, la répartition du stéréome le long de la nervure médiane; il concrétise à la fois la variation de nature des tissus et leur importance en fonction du niveau de la feuille.

(*) Séance du 30 Octobre 1961.

(1) M. Fourcroy, *Travaux pratiques de Biologie végétale*, Hermant, Paris, 1958.

(2) A. Duchaigne, *Ann. Sc. Nat. Bot. et B. V.*, 16, 1955, p. 455.

(3) Chodat, *Principes de Botanique*, Genève, 1907; Takeda, *Ann. Bot.* 27, 1913, p. 359.

(4) G. Lalanne, *Recherches sur les caractères anatomiques des feuilles persistantes des Dicotylédones.* (*Thèse Doct.*, 1890, Durand, Bordeaux).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effets de la température, de l'énergie et de la qualité de l'éclairement sur la mise à fleur de l'espèce ambiphotopériodique :* Setaria verticillata *Beauv.* Note (*) de M. **Claude-Charles Mathon**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Setaria verticillata* Beauv. ralentit son développement en photopériode quotidienne de 16 h, l'accélère en jour court et en jour continu. Si l'éclairement énergétique est fort, le développement est plus lent en jour continu qu'en jour court; s'il est faible, c'est l'inverse Dans ce dernier cas, le développement est d'autant plus rapide en jour continu, et plus lent en jour court, que la température est plus élevée.

Le *Setaria verticillata* Beauv. est l'une des deux espèces ambiphotopériodiques actuellement connues ([1]). Il présente un ralentissement considérable des processus de mise à fleur en photopériode quotidienne intermédiaire (16/24 h) (*fig.* 1).

Matériel mis en œuvre. — Les présentes recherches ont été effectuées avec la souche du *Setaria verticillata* du Muséum National d'Histoire naturelle.

Les sources lumineuses sont des tubes fluorescents, pour le blanc « lumière du jour de luxe », pour le vert « Philips 17 », pour le violet bleu « actinique ancien type » (*fig.* 2).

Les éclairements énergétiques réalisés au niveau des plantes sont de l'ordre de 4 000 ergs/s.cm² et plus pour le blanc « L », de 2 000 ergs/s.cm² et moins pour le blanc « *l* », le vert « Ve », le violet bleu « VW ».

Effet de l'éclairement énergétique, en blanc. — Le développement du *Setaria verticillata* est plus rapide en jour court (8/24 h et 10/24 h) qu'en jour continu, bien plus lent en photopériode quotidienne intermédiaire (16/24 h) lorsque l'éclairement énergétique au niveau des plantes est de l'ordre de 4 000 ergs/s.cm² et plus (*fig.* 1).

Par contre, lorsque l'éclairement énergétique n'est plus que de l'ordre de 2 000 ergs/s.cm² et moins, le développement est plus rapide en jour continu qu'en jour court, le développement en photopériode quotidienne intermédiaire restant toujours bien plus lent.

Effet de la température. — En jour court (8/24 h), la différence entre la durée du développement en faible et fort éclairement augmente lorsque la température s'élève, tandis que cette différence augmente en jour continu lorsque la température s'abaisse (tableau I).

Tableau I.

Durée du développement, en jours, en courte photopériode quotidienne et en éclairement continu, selon l'éclairement énergétique et la température.

Température (°C).	Durée de la photopériode.....	8/24 h.		24/24 h.	
	Éclairement énergétique (ergs/s.cm²)..............	4 000.	2 000.	2 000.	4 000.
16	....	54	72	63	83
20	....	40	103	58	65

En photopériode quotidienne intermédiaire (16/24 h), on observe peu de différence dans la durée du développement entre faible et fort éclairement, avec cependant une légère tendance au ralentissement en faible éclairement lorsque la température s'élève.

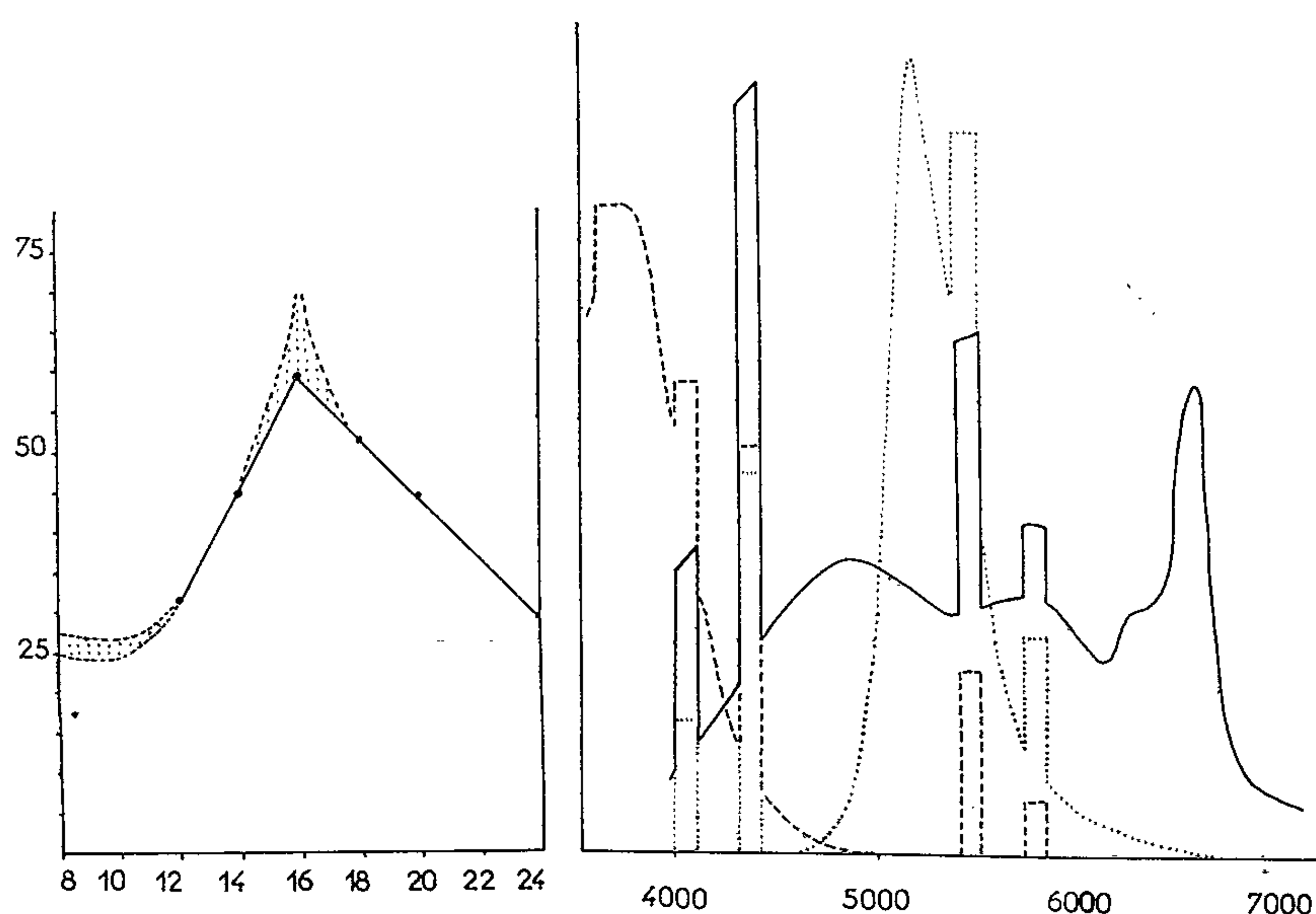


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Durée du développement du *Setaria verticillata* à 24-26°C sous éclairement énergétique de 4 000 ergs/s.cm² au niveau des plantes (blanc « lumière du jour de luxe »), selon la durée de la photopériode quotidienne.

Sur l'axe des abscisses, la durée de la photopériode quotidienne en heures; sur l'axe des ordonnées, la durée du développement (semis-épiaison) en jours.

Fig. 2. — Spectres énergétiques des sources lumineuses mises en œuvre. Sur l'axe des abscisses, la longueur d'onde en angströms; sur l'axe des ordonnées, l'énergie relative en unités arbitraires. En trait plein : lumière blanche; en tireté : lumière violet bleu; en pointillé : lumière verte.

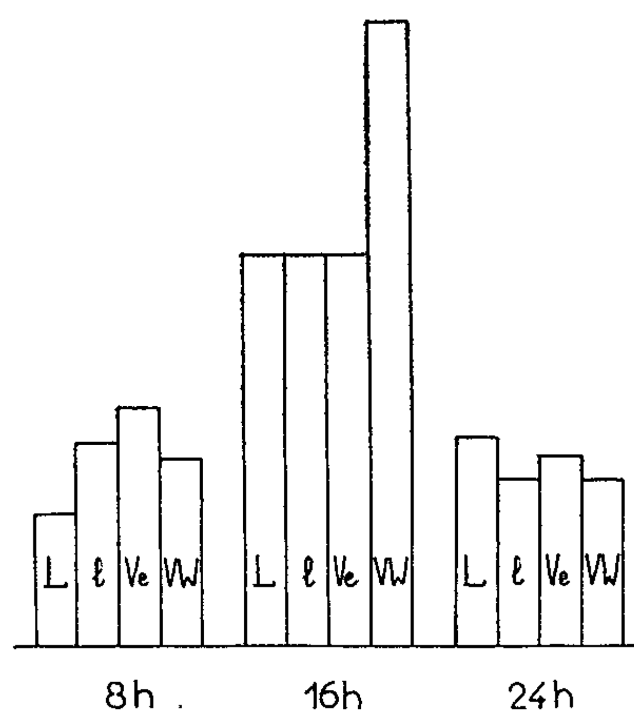


Fig. 3. — Durées relatives moyennes du développement (semis-épiaison) du *Setaria verticillata* entre 15 et 20°C, selon l'intensité et la qualité des radiations; en abscisse, la durée de la photopériode quotidienne; en ordonnée, la durée du développement.

Effet de la couleur de la lumière. — Pour un éclairement énergétique de l'ordre de 2 000 ergs/s.cm^2 et moins au niveau des plantes, en lumière verte et en lumière violet bleu, le développement est plus rapide en jour continu qu'en jour court (8/24 h), et bien plus lent en photopériode quotidienne intermédiaire (16/24 h), surtout en violet bleu (*fig.* 3).

Le rythme des variations de la durée du développement en fonction de la durée de la photopériode quotidienne est donc sensiblement le même qu'en blanc de même éclairement énergétique. Cependant, par rapport au blanc, la lumière verte ralentit le développement en jour court, l'égale en photopériode quotidienne intermédiaire, le ralentit moins en jour continu. Par contre, le violet bleu, par rapport au blanc, l'accélère en jour court, le retarde considérablement en photopériode quotidienne intermédiaire, l'égale en jour continu.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) H. LEWIS et F. WENT, *Amer J. Botan.*, 32, 1945, p. 1; C. C. MATHON et M. STROUN, *Proceedings of the* 3 *rd Internat. Congr. on Photobiology*, Copenhague-Amsterdam, 1960-1961, p. 381-389.

(*Service de culture du Muséum National d'Histoire naturelle* et *Laboratoire de Biologie végétale, Service d'Ecophysiologie, Université de Poitiers.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Déplacements libériens du phosphore liés aux appels de croissance.* Note (*) de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

Des ablations de zone de croissance active (zone rhizogène-cal) démontrent que la circulation du phosphore par le liber est sous l'étroite dépendance d'un appel physiologique issu de ces régions. Des expériences d'annélations faites sur *Populus* démontrent que le cal exerce son action par l'intermédiaire du liber.

Les déplacements de minéraux ont rarement été analysés du point de vue des causes du mouvement et des causes de l'orientation du mouvement. Biddulph (1) a démontré l'extrême mobilité du phosphore dans le liber et son affinité pour les régions où le métabolisme est intense. Heller (3) a montré, en cultures de tissus, le déplacement orienté de ^{32}P vers les proliférations nouvelles, à partir de tissus moins actifs; mais les distances sont minimes. Gage et Aronoff (2) sont les premiers à avoir démontré que le transport de certains aliments (marqués en ^{14}C et ^{36}Cl) vers la zone sous-cotylédonaire, est déterminé par la présence même de cette zone active. La notion d'un appel à distance exercé par le tissu consommateur, notion suggérée par le travail précédent, a été retrouvée par moi-même (6) dans la commande des descentes glucidiques (influence de l'appareil végétatif récepteur). Les expériences qui suivent reprennent cette idée, en analysant l'action exercée à distance par des points de croissance active sur le transport libérien du phosphore.

1. Ablation du système radiculaire chez *Impatiens Sultani* et chez *Pelargonium*. — Le matériel est mis en bouture sur milieu de Hoagland durant trois semaines. Au moment de l'apport foliaire de ^{32}P — restreint de façon à limiter le transport à la seule voie libérienne (4) — les plantes sont divisées en trois lots et les mesures sont faites, après deux heures, dans les régions A_1, A_2 et A_3, immédiatement supérieures à la zone rhizogène (*fig.* 1).

A_1, zone suprarhizogène des plantes témoins à racines nombreuses;

A_2, zone suprarhizogène des plantes où l'ablation des racines est faite;

A_3, zone suprarhizogène des plantes où l'ablation de la région rhizogène est faite.

La comparaison des activités en A_1, A_2 et A_3 montre que la migration de ^{32}P est étroitement contrôlée par l'activité physiologique d'une région en croissance. En effet, la suppression, soit des racines, soit de la zone rhizogène, provoque une diminution considérable des quantités de phosphore en A_2 et A_3. La valeur de A_2 traduit l'activité des ébauches de racines dans la région rhizogène. Les quantités de P^* déplacées sont donc sous l'étroite dépendance d'un appel physiologique trouvant son origine dans la partie de la plante où la croissance est active.

Une expérience identique faite avec des boutures de *Pelargonium* permet de donner une image de la répartition de P* dans les différents tissus conducteurs. La mesure du rapport des radioactivités E/B (Écorce/Bois) donne une valeur moyenne de 3,44 dans la région A_1, valeur en accord avec un transport libérien à longue distance.

2. DÉPLACEMENT LIBÉRIEN DE P* SOUS L'INFLUENCE DE LA CROISSANCE D'UN CAL CHEZ *Populus nigra*. — Des rameaux de Peuplier sont mis en culture sur milieu de Hoagland jusqu'à obtention d'un cal terminal bien développé.

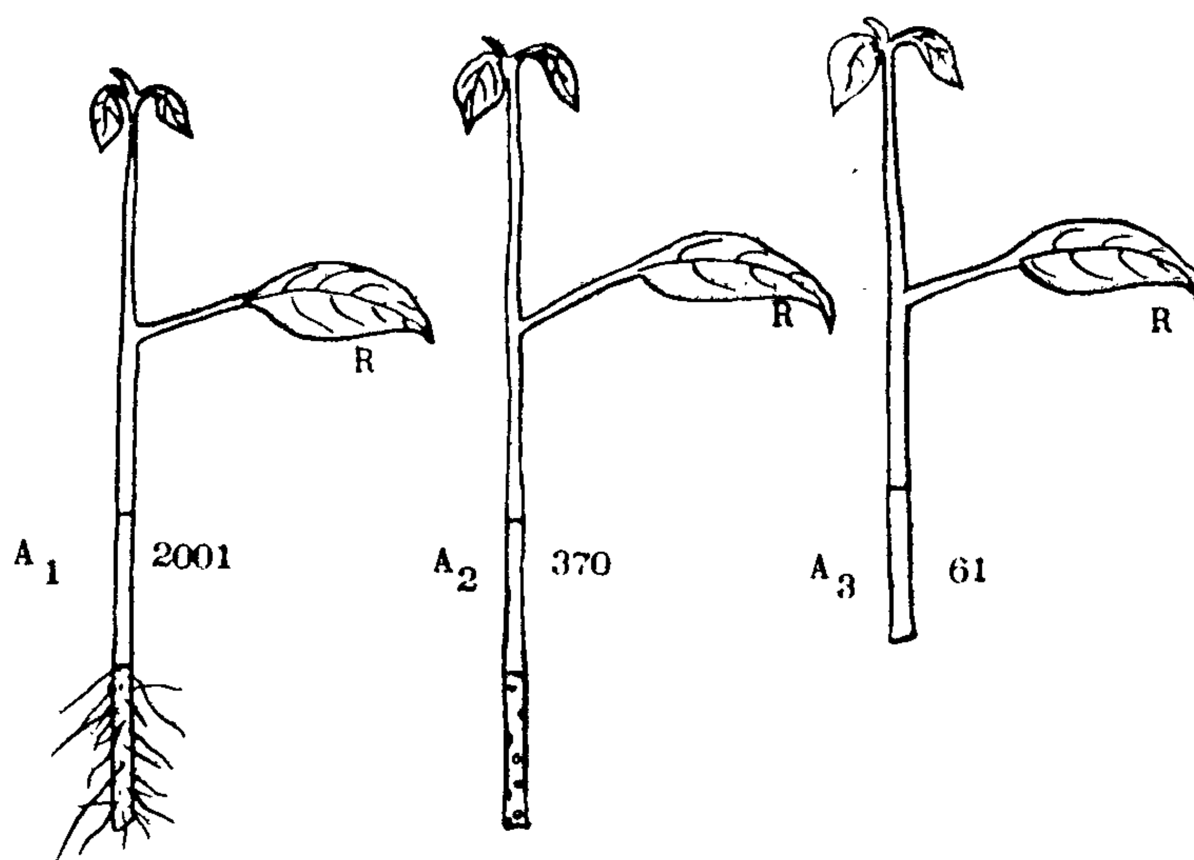


Fig. 1. — *Impatiens Sultani*. Activités en ^{32}P exprimées en nombre de coups/mn/100 mg. R, feuille réceptrice; A_1, A_2, A_3, zones mesurées (*voir* texte).

a. Circulation libérienne. — Après apport de ^{32}P à la base des rameaux, la mesure de la répartition du phosphore indique une radioactivité beaucoup plus forte dans le liber que dans le bois, quand le matériel est placé en atmosphère saturée. La mesure du rapport E/B établi à partir de 30 échantillons donne une valeur de 2,97 qui est bien l'expression d'une circulation libérienne comme nous l'avons montré antérieurement ([3]).

b. Ablation des cals en croissance. — Nous avons mesuré la montée de phosphore dans des rameaux où l'ablation des cals est faite au moment de l'expérience. Des témoins alimentés avec les mêmes solutions sont faits simultanément dans les mêmes conditions.

L'expérience répétée cinq fois (*voir* tableau I) montre que les quantités de P* entraînées vers le haut sont en relation étroite avec la présence d'un cal. La suppression du cal, comme organe d'appel, détermine immédiatement une chute brutale des radioactivités.

c. Expériences d'annélation. — L'annélation circulaire est pratiquée en dessous du cal terminal. Le blocage du transport au-delà de l'annélation

TABLEAU I.

Populus nigra. *Montée de* ^{32}P.

(Activités en nombre de coups par minute et par 100 mg.)

	Témoins.	Suppression du cal.	
1re série	1 781	735	Moyennes de 10 mesures
2e »	1 220	710	
3e »	980	560	
4e »	3 935	740	
5e »	4 960	1 110	

étant bien connu, la mesure des activités est faite sous l'annélation et pour les témoins, au niveau correspondant. Les résultats obtenus (tableau II) permettent de dire que l'appel de phosphore émanant du cal exerce bien son action par l'intermédiaire du liber, puisque l'annélation provoque une diminution importante du transport de ^{32}P en deçà de l'annélation.

TABLEAU II.

Rameaux de Populus nigra.

(Activités en ^{32}P exprimées en nombre de coups par minute et par 100 mg.)

	Témoins.	Annelés.	Nombre d'échantillons.
1re série	2 470	1 422	10 mesures
2e »	2 969	932	12 »

Le déplacement libérien du phosphore apparaît donc comme commandé par la zone de croissance active; et de plus l'action d'appel exercée par cette zone est également liée au liber.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) BIDDULPH, *Pl. Phys.*, 33, 1958, p. 293.
(2) GAGE et ARONOFF, *Pl. Phys.*, 35, 1960, p. 53.
(3) R. HELLER, *Rev. Gén. de Bot.*, 63, 1956, p. 105.
(4) M. PENOT, *Rev. Gén. de Bot.*, 63, 1956, p. 545.
(5) M. PENOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1847.
(6) M. PENOT, *Bull. Soc. Fr. Phys. vég.*, 6, 1960, p. 100.

(*Institut de Botanique, Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étiolement et activités oxydasiques chez quelques Solanacées. Catalase et peroxydase.* Note de M. **Louis Pequin**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étiolement provoque des changements importants dans les propriétés oxydasiques des plantules de Piment et d'Aubergine. Comme pour le complexe phénolase, les activités de la catalase et de la peroxydase augmentent dans tous les organes, mais surtout dans les cotylédons.

Les variations d'activité de la catalase et de la peroxydase en fonction de l'étiolement ont été très étudiées ([1]); néanmoins, de nombreuses contradictions subsistent quant au sens réel des variations et il semble que les désaccords proviennent en partie de l'emploi de modes de référence différents.

Nous avons montré ([2]) que l'étiolement provoquait une exaltation des activités enzymatiques du complexe phénolase des plantules de Piment et d'Aubergine.

Ce phénomène se retrouve-t-il dans le cas des catalase et peroxydase?

J'ai déterminé l'activité de la catalase par la méthode titrimétrique d'Euler au permanganate de potassium, en respectant les conditions expérimentales suivantes :

Substrat : H_2O_2 0,02 N;

Tampon phosphate de Michaëlis, pH 7,0;

Volume total : 50 ml;

Matériel végétal : 20 mg;

Température : 10°;

Durée : 30 mn (dosages de 5 en 5 mn).

Pour la peroxydase, la méthode spectrophotométrique de Paul et Avi-Dor ([3]) a été retenue :

Substrat : chlorhydrate de mésidine 0,2 M : 0,15 ml;

Tampon acétate de Michaëlis de pH 4,9 : 1,75 ml;

H_2O_2 0,10 M : 0,10 ml;

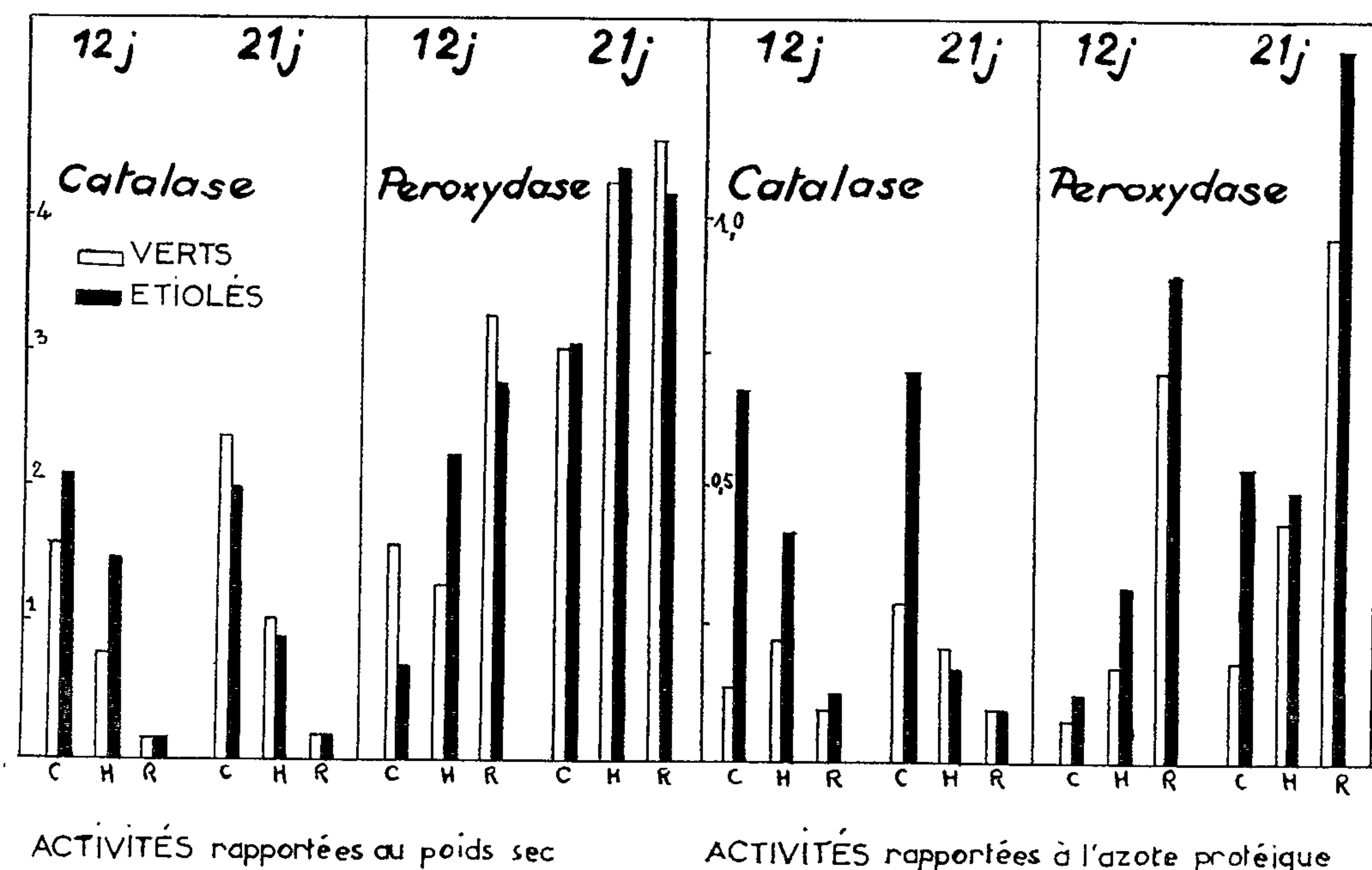
Température : 18°;

Durée : 30 mn (lectures à 490 mμ de 5 en 5 mn).

Dans les conditions précitées, l'activité de la catalase est représentée par la quantité d'eau oxygénée en poids, détruite au cours des cinq premières minutes de la réaction, et celle de la peroxydase par la variation de densité optique due à la différence de concentration du produit d'oxydation du substrat après 5 mn d'action du catalyseur. Ces définitions suffisent pour la comparaison des propriétés enzymatiques des plantes étiolées et vertes. Les graphiques 1 et 2 résument les résultats des essais effectués sur l'Aubergine; les activités sont rapportées au poids sec et à l'azote protéique de 100 organes.

L'activité de la catalase est maximale dans les cotylédons, moyenne dans les hypocotyles, presque nulle dans les racines. Le gradient de répartition de la peroxydase est totalement opposé : les deux activités se distribuent de telle sorte que l'une soit maximale dans les organes où l'autre est minimale; l'étiolement ne modifie pas cet équilibre.

Catalase. — *Rapportée au poids sec de* 100 *organes*, l'activité des plantes étiolées de 12 jours dépasse celle des témoins de même âge, dans tous les organes chez l'Aubergine et seulement dans les hypocotyles chez le Piment. Au second stade (21 jours) les activités sont uniformément plus faibles dans les organes étiolés, bien que les différences soient peu marquées (15 % pour les cotylédons de l'Aubergine).



Par contre, si l'*on rapporte les résultats à l'azote protéique*, l'activité du catalyseur est supérieure dans les organes étiolés aux deux stades; l'augmentation très accusée dans les cotylédons s'avère moins importante dans les hypocotyles étiolés; ces derniers sont même légèrement moins actifs que les verts à 21 jours et ceci pour les deux Solanacées.

Peroxydase. — *Si l'on se réfère au poids sec de* 100 *organes*, à 12 jours, seule l'activité des hypocotyles est exaltée par suite de l'étiolement. A 21 jours, on remarque, tant chez le Piment que chez l'Aubergine, des activités systématiquement plus fortes dans les cotylédons et les hypocotyles étiolés; par contre, les racines restent moins actives que celles des plantes vertes; les écarts, dans un sens ou dans l'autre, sont peu marqués.

Si l'*on rapporte les données à l'azote protéique*, on constate la parfaite identité de réponse à l'étiolement des deux oxydases; comme pour la

catalase, l'activité de la peroxydase s'est fortement accrue dans les cotylédons (elle a doublé ou triplé suivant les cas), mais aussi dans les racines; dans les hypocotyles, on observe encore une atténuation des écarts en fonction de l'âge.

En conclusion, les trois systèmes oxydasiques : complexe phénolase, catalase et peroxydase, présentent dans les germinations étiolées, des variations d'activité constamment parallèles; mais l'interprétation des phénomènes est étroitement associée aux modes d'expression utilisés. En raison des inégalités de poids sec existant entre plantes étiolées et plantes vertes témoins, la référence aux teneurs en azote protéique paraît la plus significative.

La croissance en obscurité continue provoque, chez les deux Solanacées étudiées, des augmentations d'activités oxydasiques, généralement plus importantes aux stades avancés de l'étiolement. Selon l'hypothèse d'Appleman et Schwarze (1), (4), on pourrait penser que l'absence de synthèse de chlorophylle favorise la formation de systèmes enzymatiques dans la constitution desquels entrent les noyaux porphyriques : catalase et peroxydase.

(1) D. APPLEMAN, *Plant Physiol.*, 27, 1952, p. 543-549.
(2) L. PEQUIN et C. LACAVE-BEAUCHAMP, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1837.
(3) K. G. PAUL et Y. AVI-DOR, *Act. Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 649-657.
(4) P. SCHWARZE, *Planta*, 44, 1954, p. 491-502.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, 3e cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'acide gibbérellique sur le métabolisme azoté de* Lathyrus odoratus *L. var. Cupidon nain : enzymes de dégradation de l'acide urique.* Note de Mme **Germaine Castan**, présentée par M. Raoul Combes.

La dégradation de l'acide urique s'arrête à l'acide allantoïque. Chez les plantes traitées par l'acide gibbérellique, l'activité uricasique subit peu de modifications; l'activité allantoïnasique diminue principalement dans le système foliaire.

Des différentes enzymes du métabolisme azoté recherchées sur les graines sèches et imbibées (uréase, allantoïcase, allantoïnase, uricase, asparaginase, arginase, glutaminase et D-aminoacide oxydase), seules l'allantoïnase et l'uricase sont présentes [1]. L'étude de la répartition de ces deux dernières enzymes et des modifications de leur activité due au traitement par l'acide gibbérellique [2] a été faite sur des plantes de 30 jours. Les résultats obtenus sont complétés par des déterminations effectuées sur des plantes plus jeunes (15 et 21 jours). Les valeurs enzymatiques indiquées sont rapportées à l'azote protéique.

Activité uricasique. — L'examen du tableau I montre que l'uricase paraît se localiser principalement dans les racines. Pour les racines d'une part et les tiges d'autre part, les différences observées entre plantes traitées et témoins ne sont pas significatives. Dans le système foliaire, au contraire (*fig.* 1), l'acide gibbérellique provoque une diminution de l'activité de 54 % dans les feuilles âgées et une augmentation de 66 % dans les organes les plus jeunes. Cette activité diminue des feuilles du bas vers celles du haut chez les plantes témoins alors qu'elle augmente chez les plantes traitées (66 %).

Notons en outre, que, dans les deux lots de plantes, l'activité uricasique croît du 15e au 30e jour de culture dans les racines. Dans les tiges témoins l'activité reste à peu près constante en fonction du temps alors qu'elle décroît dans celles des plantes traitées.

Activité allantoïnasique. — Dans le cas des tiges et des racines, le traitement par l'acide gibbérellique n'entraîne de variations sensibles de l'activité que pour les premières, et les résultats ne sont nets qu'après 30 jours de culture (tableau I).

Tableau I.

	Racines.				Tiges.			
	Uricase.		Allantoïnase.		Uricase.		Allantoïnase.	
Age.	T.	AG.	T.	AG.	T.	AG.	T.	AG.
15.......	1,5	1,4	0,26	0,23	0,7	0,9	0,42	0,39
21.......	1,7	1,8	0,28	0,33	0,8	0,7	0,49	0,55
30.......	1,9	1,9	0,23	0,27	0,6	0,5	0,32	0,42

T, plantes témoins; AG, plantes traitées par acide gibérellique.

C'est surtout au niveau des feuilles âgées F_1 que l'activité enzymatique est modifiée si l'on considère celle des autres parties de la plante (*fig.* 1). Pour les sujets témoins elle croît des racines aux tiges et décroît ensuite dans les étages foliaires supérieurs F_2 et F_3. Par contre, pour les Pois de senteur traités on a, par rapport aux tiges, une diminution importante de l'activité (29 %) au niveau des feuilles F_1; la diminution de l'activité foliaire de la base au sommet est donc bien moindre dans les plantes traitées que dans les plantes témoins (respectivement 40 et 72 %).

Schéma 1

T — AG

R : racine
Ti : tige sans feuilles
F : feuilles

Plantes de 30 jours

Nomenclature

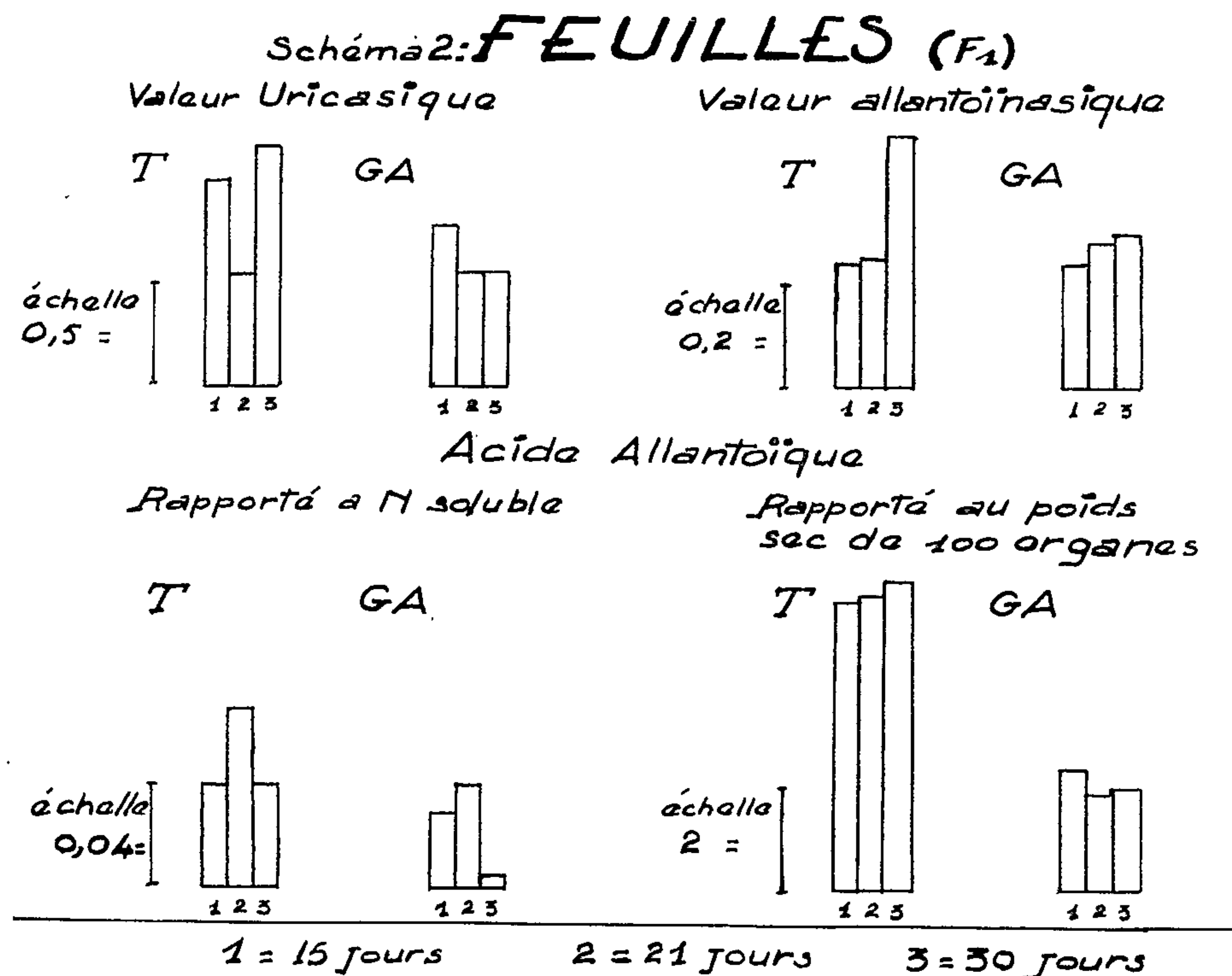
Valeur uricasique ( )
Valeur allantoïnasique □
Acide Allantoïque { rapporté à l'N sol. / rapporté au poids sec

Si l'on examine parallèlement les variations de la teneur en acide allantoïque ([2]) et de l'activité allantoïnasique on constate, pour les racines et les tiges des plantes traitées, une augmentation de cette activité ne s'accompagnant pas d'un taux plus élevé en cet uréide (résultats rapportés à l'azote soluble). Bien au contraire, pour les cultures de 30 jours la diminution est de 20 % pour les racines et de 40 % pour les tiges. Les différences observées sur des plantes plus jeunes ne sont pas significatives.

Activité allantoïcasique. — La recherche de l'allantoïcase dans les plantes traitées et témoins est restée négative.

L'absence d'allantoïcase dans le végétal pose le problème du devenir de l'acide allantoïque chez *Lathyrus odoratus* L.

Les variations en fonction du temps (15, 21 et 30 jours) des activités enzymatiques et de la teneur en acide allantoïque des feuilles du lot F_1 (*fig.* 2) est la seule qui puisse être faite; en effet, pour les étages foliaires supérieurs, le nombre de feuilles n'est pas toujours constant ([2]). D'une façon générale,



la teneur en acide allantoïque ainsi que les activités uricasique et allantoïnasique des plantes traitées sont plus faibles que celles des plantes témoins. C'est après 30 jours de culture que l'acide gibbérellique provoque une chute très importante de l'uréide (67 et 88 % quand les valeurs sont respectivement rapportées au poids sec et à l'azote soluble); la perte de l'activité allantoïnasique, n'étant alors que de 38 %, n'explique que partiellement cette diminution.

([1]) Certaines enzymes telles que l'arginase sont absentes dans la graine, mais elles apparaissent ultérieurement au cours de la croissance.

([2]) G. CASTAN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1840.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,* 3e *cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'anthracnose du Melon. Les acides aminés libres des plantules saines et des plantules infectées par* Colletotrichum lagenarium (*Pass.*) *Ell. et Halst.* Note de M. **André Touzé**, présentée par M. Raoul Combes.

La teneur en azote aminé est fortement accrue chez les plantes parasitées. Qualitativement, les mêmes acides aminés se retrouvent dans les plantes saines et dans les plantes infectées mais on note des différences très marquées dans les teneurs relatives en chacun d'eux.

L'infection causée par *Colletotrichum lagenarium* chez les Cucurbitacées, ses signes cliniques, ses répercussions économiques, ont fait l'objet de nombreuses recherches (1), (2), (3). Par contre, peu de données d'ordre physiologique concernent cette maladie parasitaire dont le rapide développement et l'importance des symptômes laissent supposer des modifications profondes du métabolisme. A ce sujet, et après avoir envisagé quelques aspects du comportement du parasite, *in vitro* (4), (5), j'ai abordé l'étude comparée du métabolisme des plantes saines et des plantes atteintes d'anthracnose; le Melon a été retenu comme plante test.

Dans cette Note, je ne ferai état que des variations qualitatives et quantitatives des acides aminés libres des plantules entières prises au stade « deux feuilles ».

Les graines de Melon (*Cucumis Melo*, var. Cantaloup, Charentais), après stérilisation à l'hypochlorite de calcium et imbibition à 4° dans l'eau distillée pendant 40 h, sont semées sur vermiculite préalablement lavée et imprégnée de solution nutritive de Hoagland. Les cultures sont effectuées dans une salle conditionnée éclairée artificiellement (tubes fluorescents, lumière du jour de luxe, éclairement 6 000 lx, photopériode : 14 h). La température est de 24° en période éclairée (hygrométrie : 50 %) et 20° en période obscure (hygrométrie : 85 %). Dans ces conditions, le stade « deux feuilles » des plantules est atteint après trente jours.

La souche de *Colletotrichum lagenarium*, provient d'un isolement monospore à partir d'un fruit de Melon parasité; elle est maintenue en culture sur un milieu gélosé naturel (haricots verts) (6), où elle sporule abondamment en moins de quinze jours.

Les infections sont réalisées par pulvérisation sur les plantules d'une suspension de spores dans l'eau distillée, la salle à culture étant maintenue à 25° et à saturation pendant 18 h; l'hygrométrie est ensuite ramenée aux valeurs indiquées.

Après 6 à 8 jours les plantules traitées présentent toutes les caractéristiques d'une infection grave : flétrissement et dessèchement partiel.

Elles sont alors récoltées ainsi que les plantules témoins, et stabilisées par dessiccation sous vide en présence de chlorure de calcium pendant 48 h; jusqu'à l'analyse le matériel végétal est conservé sous vide à —20°.

La séparation des fractions azote protéique et azote soluble est effectuée à froid par précipitation à l'acide trichloracétique; les acides aminés sont séparés et dosés à l'« amino-acid analyser Beckmann » sur une partie aliquote de la fraction azotée soluble totale. Les rendements en matière sèche des plantules saines et parasitées étant très différents, rapporter les résultats à un poids donné de substance sèche est sujet à caution; aussi, sont-ils exprimés par rapport au poids sec de 100 plantules. Le tableau ci-dessous rassemble ces résultats.

Acides aminés.	Quantité d'acide aminé libre en micromoles dans 100 plantules entières sèches.		Quantité d'azote α-aminé ([a]) de l'amino-acide considéré en pour-cent de l'azote α-aminé total de 100 plantules sèches.	
	Saines.	Parasitées.	Saines.	Parasitées.
Méthionines sulfoxides ([b])	11,3	23,1	1,5	1,8
Acide aspartique	62,3	45,7	8,2	3,5
Thréonine	32,8	28,4	4,3	2,2
Sérine	76,6	62,6	10,1	4,8
Asparagine + glutamine ([c])	82,4	125,3	10,9	9,6
Acide glutamique	83,3	95,0	11,1	7,2
Citrulline	6,7	313,3	0,9	23,9
Glycocolle	12,8	46,1	1,7	3,5
Alanine	153,1	245,4	20,2	18,8
Valine	21,7	30,3	2,9	2,3
Cystine	0	(*)	–	–
Méthionine	0	(*)	–	–
Isoleucine	9,8	9,3	1,3	0,7
Leucine	10,5	7,5	1,4	0,6
Tyrosine	4,4	(*)	0,6	–
Phénylalanine	5,2	11,0	0,7	0,8
Hydroxylysine	0	(*)	–	–
Acide γ-aminobutyrique	153,9	177,5	20,3	13,6
Ornithine	4,4	7,2	0,6	0,6
Lysine	12,8	11,0	1,7	0,8
Histidine	8,2	44,4	1,1	3,4
Arginine	4,5	25,7	0,6	2,0
TOTAUX	756,7	1308,8	100	100

([a]) L'azote de l'acide γ-aminobutyrique a été ajouté à l'azote α-aminé total.
([b]) Valeurs des concentrations exprimées en équivalent méthionine.
([c]) Valeurs des concentrations exprimées en équivalent asparagine.
(*) Composés présents en très petite quantité, non dosables.

La teneur globale en azote α-aminé apparaît beaucoup plus élevée dans les plantules de Melon atteintes d'anthracnose que dans les plantules saines; ce fait a déjà été constaté, notamment dans le cas de l'anthracnose du haricot ([7]). L'installation du parasite dans la plante hôte ne semble pas entraîner de modifications quant à la nature des acides aminés présents; il est intéressant de souligner l'absence de proline dans les deux cas.

Du point de vue quantitatif, des variations importantes prennent place;

en particulier, on observe une accumulation très marquée de citrulline dans les plantes infectées. Les teneurs en acide aspartique, en thréonine, en sérine et en glycocolle, celles en acides aminés basiques : lysine, histidine, arginine sont aussi fortement affectées.

Les variations des acides aminés libres en fonction du temps d'infection, l'évolution corrélative des systèmes enzymatiques pouvant y être impliqués seront envisagés ultérieurement.

(1) M. W. GARDNER, *United States Department of Agriculture Bulletin*, n° 727, 1918, p. 1.
(2) D. V. LAYTON, *Agricultural experiment station Iowa State College of Agriculture and Mechanic Arts Research Bulletin*, 223, 1937, p. 37.
(3) L. V. BUSH et J. C. WALKER, *Phytopathology*, 48, 1958, p. 302.
(4) A. TOUZÉ, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1076.
(5) A. TOUZÉ, *Thèse 3e Cycle de Physiologie végétale*, Toulouse, 1960.
(6) M. J. GOODE, *Phytopathology*, 48, 1958, p. 79.
(7) H. HERZMANN, *Phytopathologische Zeitschrift*, 33, 1958, p. 349.

(Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V., Faculté des Sciences, Toulouse.)

ANTHROPOLOGIE. — *Croissance postnatale comparée de l'Homme et d'autres Primates.* Note (*) de MM. **Georges Olivier** et **Henri Pineau**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les lois de la croissance sont de même type chez le Macaque, le Chimpanzé et l'Homme. L'allongement de la durée de la croissance humaine porte sur toutes ses parties, embryonnaire, circumnatale et infantile. La seule différence fondamentale réside dans le ralentissement de la croissance humaine, compensée par l'existence de la poussée de croissance pré- et perpubertaire.

L'allongement de la durée de la croissance humaine est un fait bien connu. Le but de cette Note est d'essayer de l'interpréter au moyen de comparaisons avec la croissance d'autres Primates. Nous disposons maintenant des bons documents de G. Van Wagenen et H. R. Catchpole [1] sur le *Macacus rhesus* et ceux de J. A. Gavan [2] sur le Chimpanzé; ce dernier auteur a d'ailleurs bien voulu nous confier le détail de ses très importants documents. Dans les deux cas il s'agit d'études longitudinales, permettant d'établir sur peu de sujets d'excellentes courbes de croissance.

Nous avons analysé ces documents comme précédemment [3] et avons trouvé des ressemblances entre tous les Primates et certaines différences qui se révèlent spécifiques de l'Homme.

Période circumnatale. — Comme l'Homme, le Macaque et le Chimpanzé présentent un premier stade qui prolonge la croissance fœtale, laquelle est une fonction logarithmique de l'âge. Ce stade se termine beaucoup plus tôt chez les Singes, par une sorte de rupture, car la croissance change alors totalement de type. Pour comparer les différents Primates, nous disposons d'une dimension commune et comparable, la hauteur du buste (ou taille-assis) en centimètres; l'âge est indiqué en mois et comprend la durée de la gestation (5,5 mois chez le Macaque, 8 chez le Chimpanzé et 9 chez l'Homme), ceci pour des raisons déjà exposées [3]. On obtient ainsi :

— pour le Macaque mâle : Taille-assis = 31,65 log. (âge + 5,5) — 4,05, jusqu'à 5 mois;
pour la femelle : » = 32,7 » (» + 5,5) — 4,77, » ;
— pour le Chimpanzé mâle : » = 50,0 » (» + 8) — 17,46, jusqu'à 5 mois;
pour la femelle : » = 46,15 » (» + 8) — 13,07, » ;
— pour l'Homme, avec les données de Gray et Ayres [4], nous trouvons :
pour le garçon : Taille-assis = 27,09 log. (âge + 9) + 13,10, jusqu'à 48 mois;
pour la fille : » = 32,02 » (» + 9) + 3,94, » .

On voit que la loi de croissance est la même. On ne doit pas attacher de signification particulière aux différences de coefficients; car, d'une part, les équations portent sur des dimensions de buste très différentes; de l'autre, l'âge est modifié par l'adjonction du temps prénatal et les intervalles de temps ne sont pas les mêmes. Cependant on doit considérer que la

croissance humaine est plus lente, car l'accroissement de la taille-assis à la naissance, en un jour, est de 0,82 mm chez le Macaque, de 0,895 mm chez le Chimpanzé, mais de 0,43 mm seulement chez l'Homme. En valeur relative, l'accroissement humain serait plus faible encore.

Période infantile. — La croissance proprement dite obéit alors aux lois d'allométrie de Teissier et Huxley, étendues comme nous l'avons proposé en considérant le temps comme un caractère de l'être. On obtient ainsi :

— pour le Macaque mâle : Taille-assis = 18,39 (âge)^{0,261}, jusqu'à 66 mois;
pour la femelle : » = 19,80 (»)^{0,229}, » ;
— pour le Chimpanzé mâle : » = 26,49 (»)^{0,203}, jusqu'à 72 mois;
pour la femelle : » = 26,45 (»)^{0,208}, » ;
— pour l'Homme, garçon : » = 23,43 (»)^{0,241}, jusqu'à 12 ans;
» fille : » = 22,06 (»)^{0,254}, » .

La taille-assis est en centimètres, l'âge en mois (à partir de la naissance cette fois).

Ces équations diffèrent d'abord par l'*époque* à laquelle elles s'appliquent. Chez le Macaque et le Chimpanzé, elles durent jusqu'à l'âge de 6 ou 7 ans. Chez l'Homme au contraire, elles débutent vers 5 ans et se poursuivent jusqu'à 10 ou 12 ans, suivant le sexe (un peu plus tard chez les enfants européens). La croissance de type allométrique des Singes se termine quand celle de l'Homme commence, par suite de l'allongement de la période circumnatale chez ce dernier.

Ensuite le caractère majeur de l'Homme est le *ralentissement de sa vitesse de croissance*; on sait que celle-ci est la dérivée, par rapport au temps, des fonctions précédentes; mais comme elles ne prennent pas leurs valeurs dans le même intervalle de temps, on pare à cet inconvénient en calculant l'accroissement de la taille-assis en un jour à la partie moyenne de la période allométrique. On obtient ainsi un accroissement de 0,11 mm chez le Macaque de 36 mois, de 0,10 mm chez le Chimpanzé de 39 mois, et de 0,06 mm seulement chez l'enfant humain de 102 mois (8 ans 1/2), toutes ces valeurs étant calculées dans le sexe masculin (elles sont sensiblement les mêmes dans le sexe féminin).

Enfin, une dernière différence frappante entre l'Homme et les autres Primates réside dans l'*existence d'une poussée de croissance pré- et perpubertaire chez l'Homme seulement*, poussée qui interrompt le rythme allométrique. Ce fait serait bien mis en évidence par un graphique en coordonnées logarithmiques, ramenant à une échelle commune l'âge ainsi que la taille-assis. Ce procédé, transformant les données, rend le Macaque et le Chimpanzé plus grands et de croissance plus longue. On verrait alors nettement que la courbe humaine est plus inclinée vers l'horizontale et ne rejoint le point final commun que par une brusque accélération terminale, correspondant à la poussée de croissance pré-pubertaire. Chez les

autres Primates, cette poussée n'existe que pour le poids, chez les mâles seulement, surtout chez le Macaque.

Signalons enfin que la puberté, pour autant qu'on puisse la situer par la première menstruation, se trouve à peu près à la même époque « relative » chez le Chimpanzé et chez l'Homme, compte tenu des différences de durée totale de la croissance. Il n'en est pas de même chez le Macaque, où elle se situe relativement beaucoup plus tôt, donc sans annoncer la fin de la croissance. Mais on n'en peut rien déduire, car la première menstruation n'est pas tout dans la maturation sexuelle.

Conclusion. — 1. Tous les Primates ont les mêmes lois de croissance, avec des paramètres spécifiques.

2. Le Chimpanzé grandit aussi vite que le Macaque, mais il croît plus longtemps et sa taille finale est plus grande.

3. Le ralentissement de la croissance humaine est compensé par son allongement (temps d'espèce) et par l'existence de la poussée de croissance pré- et perpubertaire. Cette dernière est donc une caractéristique humaine.

Il est probable qu'il existe une liaison entre les relations de croissance de tous les Primates, permettant de prévoir ce qui existerait chez un être dont on connaîtrait le degré d'évolution.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) G. Van Wagenen et H. R. Catchpole, *Amer. J. Phys. Anthrop.*, nouv. série, 14, 1956, p. 245-274.

(2) J. A. Gavan, *Human Biology*, 25, 1953, p. 92-143.

(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1841 et 246, 1958, p. 1292.

(4) H. Gray et J. G. Ayres, *Growth in private school children*, University Chicago Press, 1931, 282 pages.

ZOOLOGIE. — *Considérations sur la structure de la branchie des* Pyuridæ. Note (*) de M. **Claude Monniot**, présentée par M. Louis Fage.

La découverte de petites *Pyuridæ* de sable, et l'étude de la branchie des *Microcosmus* nous ont conduit à revoir la structure branchiale des genres de cette famille. Cette étude a permis de mettre en évidence le caractère spiralé des stigmates.

Depuis le début du siècle plusieurs espèces de *Pyuridæ* à stigmates spiralés ont été décrites : *Pyura comma* (Hartmeyer) 1906, *Cratostigma singularis* (Van Name) 1912, *C. gravellophila* (Pérès) 1955 et les genres *Hartmeyeria* Ritter 1913, *Ctenyura* Van Name 1918 et *Heterostigma* Ärnbäck-Christie-Linde 1924.

Du fait que toutes ces Ascidies vivent dans les sables et les graviers ces auteurs ont été conduits à interpréter ces structures comme des convergences morphologiques avec la famille des *Molgulidæ*. Nous avons eu la chance de rencontrer deux espèces de ce type dans les graviers à *Amphioxus* de Banyuls-sur-Mer : *Heterostigma fagei* Cl. et F. Monniot 1961 et *Cratostigma gravellophila* (Pérès) [1]. Un matériel abondant nous a permis d'étudier en détail la structure branchiale. L'extension des techniques d'étude aux grandes *Pyuridæ : Pyura, Microcosmus* et *Halocynthia* a permis de découvrir au sommet des plis branchiaux de toutes ces espèces des vestiges de spiralisation.

Les spécimens sont fixés au Bouin alcoolique, en extension, *in toto* après dissection. Des fragments de plis sont prélevés, fendus jusqu'au sommet, ouverts et colorés à l'Hémalun de Masson.

Nous avons figuré sur un diagramme les sommets, représentés ouverts et aplatis, de différentes *Pyuridæ*.

A. La partie postérieure de la branchie d'*H. fagei* ne présente que des protostigmates droits et transversaux; dans la partie moyenne ils se recoupent et forment six stigmates transversaux.

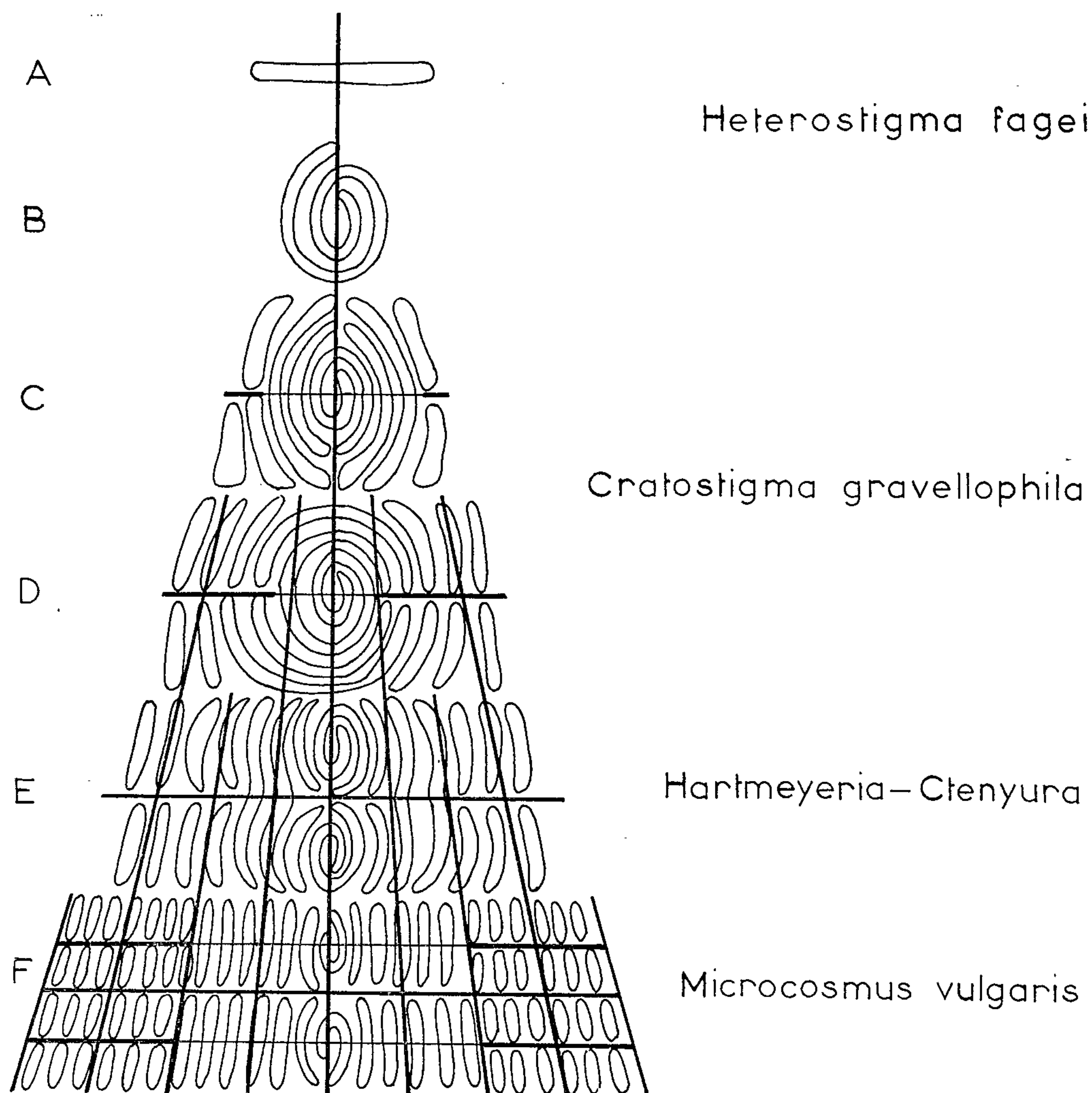
B. Dans la partie antérieure de la branchie d'*H. fagei* les stigmates se spiralisent par croissance des extrémités. Ils forment ainsi des spirales simples constituées d'un seul stigmate.

C'est dans les deux figures suivantes qu'on peut suivre le processus de recloisonnement de la spirale originelle.

C. Chez *Cratostigma* l'un des plis n'est constitué que par un sinus. Chez les jeunes l'aspect du stigmate spiralé disposé sous ce pli est le même que chez *H. fagei*. Mais au fur et à mesure de la croissance un double recloisonnement de la spirale stigmatique, au niveau du sinus longitudinal et au niveau des sinus transverses de second ordre, tronçonne cette spirale en plusieurs stigmates longitudinaux plus ou moins incurvés.

D. Sous les véritables plis le processus est un peu différent. La spirale se dispose sur une coupole hémisphérique soutenue par les sinus longi-

tudinaux. Chez les jeunes on n'observe de recoupements qu'au niveau des sinus transverses de second ordre. Chez les individus plus âgés les plis, en s'élevant, aplatissent latéralement les coupoles, puis des cloisons correspondant aux sinus transverses de premier ordre commencent à isoler les unes des autres les différentes coupoles.



E. Chez *Hartmeyeria* et *Ctenyura* les cloisons transverses découpent les stigmates qui deviennent sur les plis plus ou moins longitudinaux. Une cloison correspondant au sinus transverse de second ordre divise en deux l'apex de la spirale. Les deux sommets des spirales secondaires continuent à former deux séries de stigmates, tandis que dans la partie basale du pli les stigmates constitués avant la division de la spirale primaire sont continus entre deux sinus transverses de premier ordre. Ils sont susceptibles de se rediviser ultérieurement.

F. Chez *Microcosmus vulgaris* Heller le processus de division des apex joue plusieurs fois et l'on peut observer une série de petites spirales, réduites à un tour, alignées au sommet du pli. De plus les stigmates sont redivisés dans la partie moyenne du pli par la transformation des sinus parastigmatiques en sinus transverses de $n^{\text{ième}}$ ordre.

Des vestiges de cette spirale ont été observés chez toutes les espèces françaises de *Microcosmus* ainsi que chez *Pyura microcosmus* (Savigny) et *Halocynthia papillosa* (Linné).

Toutes ces constatations démontrent que la présence de stigmates spiralés, jusqu'ici rencontrés sporadiquement au sein de la famille des *Pyuridæ*, ne peut être considérée comme une convergence avec les *Molgulidæ* mais que le mode de formation des stigmates des *Pyuridæ* est profondément original. La difficulté de l'observation des spirales chez les espèces de grande taille a rendu difficile cette interprétation.

Malheureusement il ne nous a pas été possible d'étudier le développement de la branchie chez *Microcosmus* comme nous l'avons fait chez *Heterostigma* et *Cratostigma*. Cette étude est souhaitable et permettrait de savoir dans quelle mesure il y a condensation du développement chez ces espèces. Il serait intéressant de savoir si ces formes de sable, en particulier *H. fagei*, sont des formes ontogéniquement primitives ou bien si elles représentent des régressions évolutives frappées par une néoténie comme beaucoup de formes interstitielles.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) Cl. et F. Monniot, *Vie et Milieu*, 12, fasc. 2, 1961.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences de Nancy.*)

ENTOMOLOGIE. — *La diapause larvaire de* Balaninus elephas *Gyll.* Note (*) de M. **Rémi Coutin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La diapause larvaire prolongée de *Balaninus elephas* Gyll est un phénomène original qui se superpose au cycle évolutif annuel fondamental de l'espèce. Cette diapause est indépendante du sexe des individus, de leur taille et de l'époque d'apparition estivale des imagos. Elle joue un rôle important dans la dynamique des populations de cet insecte.

De 1955 à 1960, j'ai étudié le cycle évolutif du Balanin des châtaignes dans une châtaigneraie cévenole de la région de Colognac (Gard). Ces observations faisaient partie d'un travail d'ensemble sur la biologie des ravageurs des châtaignes et sur les moyens de lutte à leur opposer ([1]). Les imagos sortent du sol au cours de la troisième décade du mois d'août. Leur apparition se poursuit jusqu'à la mi-septembre. Après une période d'alimentation d'une semaine environ, nécessaire pour l'ovogenèse, les femelles qui se sont accouplées déposent leurs premiers œufs ([2]). La période d'infestation des châtaignes la plus grave au point de vue économique s'étend sur une vingtaine de jours en septembre ([3]). Les premières larves terminent leur évolution au début du mois d'octobre. Elles quittent les fruits attaqués alors que ceux-ci sont déjà tombés à terre et s'enfoncent dans le sol à une profondeur qui varie avec la nature du sol, mais atteint en moyenne 20 cm. Les larves confectionnent une logette de terre tassée, assez friable, légèrement enduite intérieurement d'une sécrétion durcie dont je n'ai pu préciser l'origine mais qui doit provenir probablement des tubes de Malpighi comme chez *Ceuthorrhynchus pleurostigma* Marsh ([4]), *C. quadridens* Panz et *C. napi* Gyll ([5]).

C'est dans cette logette que la nymphose se produira l'année suivante, durant les derniers jours du mois de juin et le début de juillet, pour un certain nombre d'individus; tandis que pour les autres la nymphose n'aura lieu qu'une, deux ou trois années plus tard.

Les imagos formés quittent les loges nymphales et se frayent un passage à travers les particules du sol jusqu'en surface, avant de gagner les arbres. Le cycle fondamental est donc annuel ([6]).

Expérience 1. — En octobre 1956, 6 000 larves de *B. elephas* ont été enfouies dans le sol naturel de la châtaigneraie sur des emplacements recouverts de cages. Le nombre d'imagos obtenus dans ces cages pendant quatre années consécutives, toujours en septembre, diminue progressivement d'année en année. Pour 1340 imagos recueillis en quatre années, 859 sortirent l'année qui suivit l'enfouissement des larves, 442 la seconde année, puis respectivement 27 et 12 la troisième et la quatrième année. La proportion des survivants par rapport à la population initiale s'est donc élevée à 22 %. La diapause prolongée des larves est indépendante du sexe

des individus et de leur taille. La longévité des femelles qui apparaissent après quatre ans de diapause est de plus courte durée, leur fécondité potentielle [7] est plus faible, mais leurs œufs restent fertiles.

Expérience 2. — Des résultats comparables ont été obtenus à partir de 2 000 larves enfouies dans des pots d'élevage dont le contenu fut tamisé quatre années de suite en octobre pour compter le nombre de larves restées en diapause. Toutefois la proportion de survivants fut plus élevée et atteignit 48 % dans ce type d'essai, puisque, en quatre ans, 965 imagos ont été recueillis : 638 après un an, 309 après deux ans, 16 et 2 après trois et quatre ans de diapause larvaire.

Expérience 3. — Dans les conditions de la nature, le phénomène de diapause larvaire prolongée revêt la même importance. Pour en faire l'étude, 10 cages de 1 m² avaient été disposées au hasard sous un châtaignier en octobre 1956 après la chute totale des fruits sur le sol. Ces cages sont restées jusqu'en 1959 de telle sorte qu'aucune larve ne puisse s'enfouir à nouveau. Dans ces conditions, 88 imagos ont été recueillis durant les trois années consécutives, soit respectivement 54, 28 et 6 individus après un délai d'une, deux et trois années.

Expérience 4. — Enfin j'ai effectué deux années de suite, à la fin du mois de juillet, une série d'examens de tranches de sol de 25 dm² chacune et de 20 cm de profondeur, réparties au hasard sous 10 châtaigniers. Les examens de 1955, qui correspondaient à une surface de 50 m², ont fourni 179 individus soit 81 nymphes et 98 larves, c'est-à-dire une proportion de larves sensiblement égale à celle observée, en octobre, dans les expériences précédentes au début de la seconde année de diapause.

Expérience 5. — *Balaninus elephas* évolue aussi aux dépens des glands de plusieurs *Quercus* indigènes et exotiques : *Q. ilex* L., *Q. coccifera* L., *Q. lanuginosa* Thuill., *Q. sessiliflora* Sm., *Q. serrata* Thunb et *Q. coccinea* Wangh. Les larves recueillies sur ces plantes-hôtes évoluent comme celles provenant des châtaignes. Elles présentent aussi le phénomène de diapause larvaire prolongée d'une partie des individus avec échelonnement des sorties d'imagos sur deux années au moins. De même, les examens de sol dans les chênaies de *Quercus ilex* révèlent la présence à la fin de juillet d'une proportion élevée de larves en diapause qui atteignit même 75 % en 1955.

Ce type de diapause larvaire prolongée sur plusieurs années avec épuisement successif de la population initiale est déjà connu chez les Insectes holométaboles. Il a été mis en évidence chez plusieurs autres espèces de *Balaninus* : *B. nucum* L. [8], *B. proboscideus* Fab. et *B. auriger* Casey [9]; il caractérise aussi le cycle évolutif de plusieurs *Itonididæ* [10], [11] et de certains *Diprionidæ* [12]. Vu l'importance numérique des larves de *Balaninus elephas* en diapause prolongée, il est permis de penser que les sorties différées d'imagos qui en résultent peuvent jouer un très grand rôle dans la dynamique des populations.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) R. COUTIN, *Bull. Techn. Chât.*, 3, 1958, p. 105-111.

(2) Des femelles qui se sont accouplées et qu'on maintient au jeûne hydrique, consomment leurs réserves et ne forment pas d'ovocytes. Des femelles normalement alimentées sur châtaignes, mais non accouplées, meurent finalement sans pondre, les oviductes pleins d'ovocytes. L'accouplement même retardé déclenche la ponte.

(3) E. A. CAIRASCHI et R. COUTIN, *C. R. Ac. Agr. Fr.*, 46, 1960, p. 718-722.

(4) R. V. ISAAC, *Ann. Appl. Biol.*, 10, 1923, p. 151-193.

(5) E. GUNTHART, *Mitt. Schw. Ent. Ges.*, 22, 1949, p. 441-591.

(6) C. COLLIZA, *Boll. Portici*, 22, 1929, p. 244-262.

(7) V. LABEYRIE, *Entomophaga*, Mém. nº 1, 1960, p. 13.

(8) H. MARTIN, *Rev. Path. Veg. Ent. agr.*, 28, 1949, p. 3-28.

(9) F. E. BROOKS et R. T. COTTON, *Tech. Bull. Unit. St. Dept. Agic.*, Washington, nº 130, 1929, 23 pages.

(10) H. F. BARNES, *Ann. appl. Biol.*, 39, 1952, p. 374-378.

(11) R. COUTIN, *Ann. Epiph.*, 10, 1959, p. 491-500.

(12) M. L. PREBBLE, *Can. J. Res.*, 19, 1941, p. 417-454.

(*Institut national de la Recherche agronomique,*
Station de Zoologie agricole, Versailles.)

CYTOLOGIE. — *Observations sur la cytologie de la glande prothoracique des chrysalides en diapause de* Philosamia cynthia *Drury* (*Lépidoptère, Attacide*). Note (*) de M. **Jacques Beaulaton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cellules bien individualisées, de grande taille, sont pourvues d'un noyau géant, multilobé, et se montrent enveloppées d'une épaisse membrane P. A. S. positive, distincte de la membrane plasmatique, envoyant de nombreuses villosités vers l'intérieur.

Depuis les recherches de Fukuda ([1]), ([2]), ([3]), de Williams ([4]) à ([8]) sur des Lépidoptères, celles de Wigglesworth ([9]) sur *Rhodnius*, le rôle de la glande prothoracique a été établi dans le déclenchement des mues.

La glande prothoracique des chrysalides de *Philosamia cynthia*, comme celle des autres Lépidoptères étudiés par Lee ([10]), est paire ; sa masse principale s'étend au voisinage des stigmates prothoraciques, envoyant des ramifications dans la tête et le mésothorax.

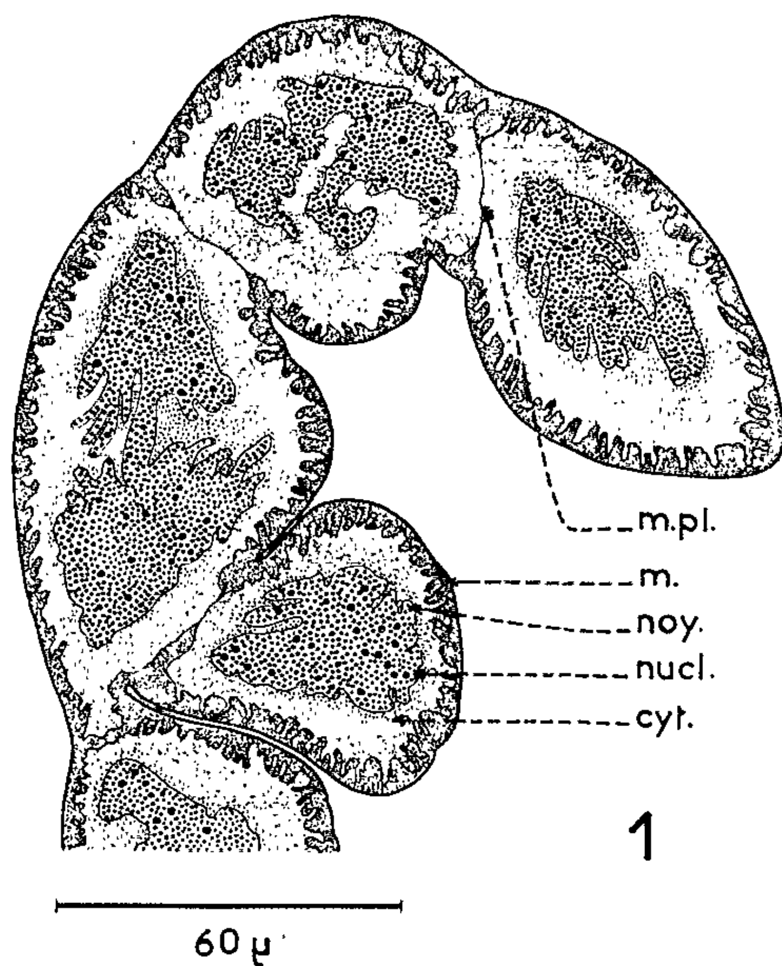


Fig. 1. — Cellules d'une glande prothoracique vues au microscope ordinaire. Fixation Hirschler. Coloration à l'hématoxyline.
cyt., cytoplasme; noy., noyau; nucl., nucléole; m, membrane externe; m. pl., membrane plasmatique.

Les glandes se montrent constituées d'une seule couche de cellules de grande taille, pouvant dépasser 100 µ, toujours enveloppées d'une membrane épaisse de 5 à 6 µ présentant de nombreuses digitations internes. Cette membrane ne semble pas avoir été signalée précédemment; elle est facilement mise en évidence par les couleurs acides d'aniline, et parti-

culièrement par le bleu d'aniline de la coloration trichromique de Masson, ou de la méthode à l'Azan de Heidenhain, elle présente d'autre part une forte réaction P. A. S. positive (procédé de Mac Manus) qui est vraisemblablement liée à la présence de polysaccharides. Les cellules de forme ovoïde, montrent aux différents stades d'évolution de l'Insecte, des membranes plasmatiques nettes, alors que Williams [5] signale une structure syncytiale chez une espèce voisine *Platysamia cecropia*. Comme l'a déjà remarqué Bounhiol [11], pour la glande des larves de *Bombyx mori*, les cellules ont des

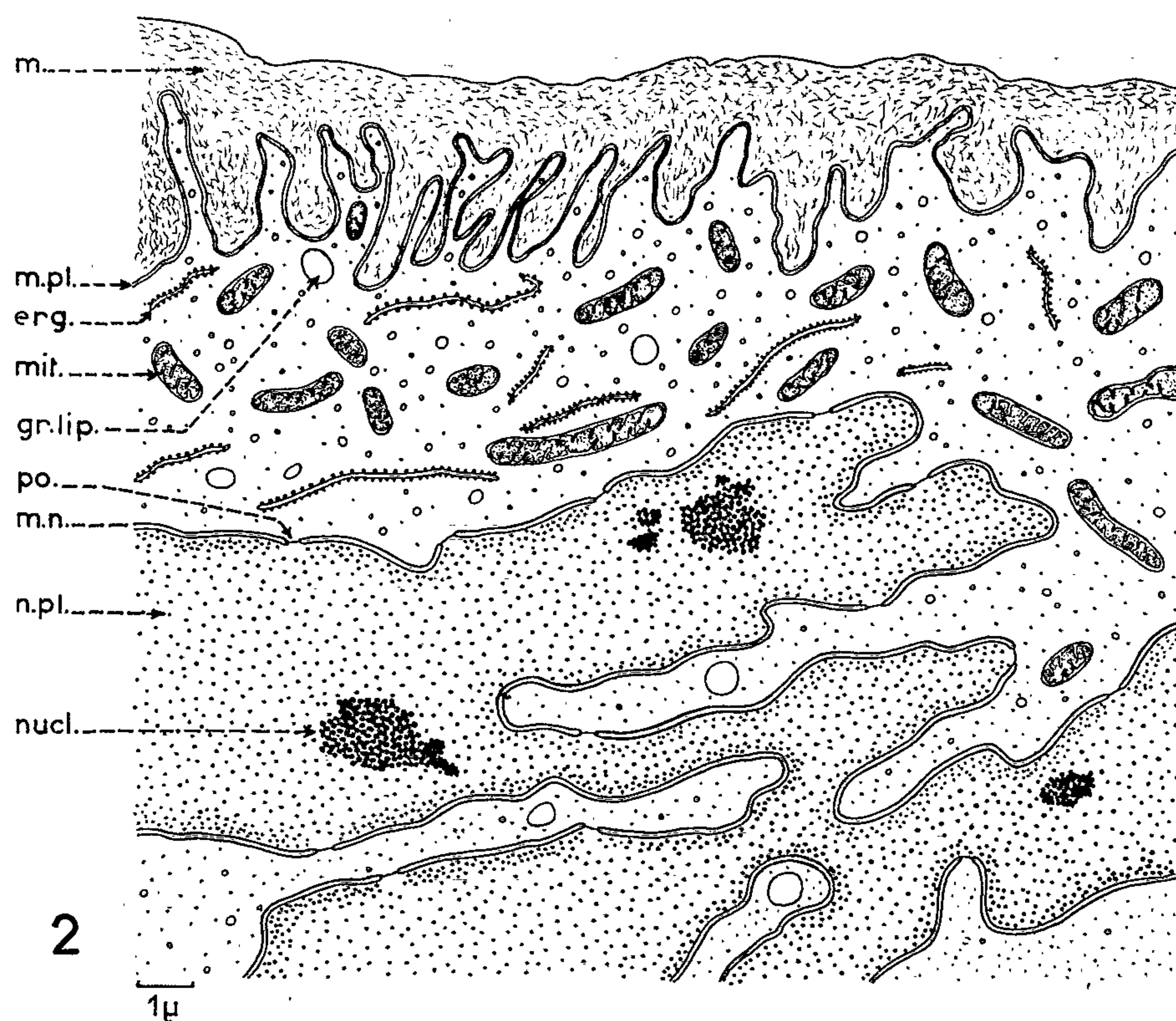


Fig. 2. — Portion d'une cellule examinée au microscope électronique. Fixation 0,04 s. Coloration à l'acide phosphotungstique.
erg., ergastoplasme; gr., lip., granulation lipidique; m, membrane externe; mit., mitochondrie; n. m., membrane nucléaire; m. pl., membrane plasmatique; n. pl., nucléoplasme; nucl., nucléole; po., pore.

noyaux de grande taille, très polymorphes qui émettent des expansions digitiformes dans un cytoplasme restreint. On observe dans les noyaux de fines granulations de chromatine, et de nombreux nucléoles qui fixent la pyronine du test de Brachet, coloration qui disparaît après action de la ribonucléase, mettant ainsi en évidence l'A. R. N. Williams [5] ne signale, par contre, la présence que d'un seul nucléole dans les noyaux des glandes de *P. cecropia*. Les techniques mitochondriales décèlent dans le cytoplasme de fines mitochondries granuleuses, colorables à la fuschsine d'Altmann, ou au vert Janus.

Des coupes ultraminces de glandes, examinées au microscope électronique après fixation à l'acide osmique, avec ou sans coloration à l'acide phosphotungstique ont permis de confirmer la présence, d'une part, de cellules bien individualisées contrairement à ce que Williams paraît avoir observé et, d'autre part, d'une membrane très épaisse, avec de très nombreuses digitations internes, qui semble formée d'une trame fibrillaire dans laquelle on distingue de fines fibrilles de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. Il n'existe aucune différenciation particulière à la limite externe, tandis qu'à la face interne s'observe un film dense d'une centaine d'angströms en contact étroit avec la membrane externe qui est la membrane plasmatique. Sur des coupes bien perpendiculaires à la surface, elle apparaît constituée de deux lignes sombres d'une quarantaine d'angströms séparées par un espace clair de 50 Å environ. Dans le cytoplasme, on retrouve les nombreuses mitochondries déjà observées au microscope ordinaire, et l'on remarque la présence de doubles membranes ergastoplasmiques, et de quelques corps denses osmiophiles qui paraissent être les granulations lipidiques mises en évidence au microscope ordinaire par le noir Soudan B. Le noyau géant, multilobé, limité par une double membrane interrompue au niveau des pores, possède un nucléoplasme granuleux et de nombreux nucléoles formés de grains très denses, agglomérés entre eux.

On peut noter ainsi en conclusion, la présence, d'une part, de noyaux géants multilobés et, d'autre part, un énorme accroissement de la surface de la membrane plasmatique enveloppant les villosités internes de la membrane périphérique, plissement qui est probablement en rapport avec un accroissement des échanges de substance entre la cellule et l'hémocœle.

L'étude des transformations fonctionnelles de cette formation glandulaire en rapport avec la mue imaginale, est en cours.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) S. Fukuda, *Proc. Imp. Acad.*, Tokyo, 16, 1940, p. 414.
(2) S. Fukuda, *Proc. Imp. Acad.*, Tokyo, 16, 1940, p. 417.
(3) S. Fukuda, *Annot Zool. Jap.*, 20, 1941, p. 9.
(4) C. M. Williams, *Biol. Bull.*, 93, 1947, p. 89.
(5) C. M. Williams, *Biol. Bull.*, 94, 1948, p. 60.
(6) C. M. Williams, *Biol. Bull.*, 97, 1949, p. 111.
(7) C. M. Williams, *Biol. Bull.*, 103, 1952, p. 120.
(8) C. M. Williams, *Biol. Bull.*, 105, 1953, p. 174.
(9) V. B. Wigglesworth, *J. exp. Biol.*, 29, 1952, p. 561.
(10) H. T. Y. Lee, *Ann. entom. Soc. Amer.*, 41, 1948, p. 200.
(11) J. J. Bounhiol, *Ass. franç. pour avance des Sc.*, 68e Congrès, Clermont-Ferrand, 1949, p. 141.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

HISTOCHIMIE. — *Existence d'élaborations glucidiques figurées dans l'épinèvre des Crustacés décapodes.* Note (*) de MM. **Pierre Drach** et **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

L'épinèvre des Crustacés décapodes est le siège d'une élaboration de glucides histochimiquement décelables; des vésicules et des formations lacunaires, contenant d'une part des mucopolysaccharides acides, d'autre part des produits glycoprotidiques, existent aussi bien dans les ganglions cérébroïdes que dans ceux de la chaîne ventrale.

L'existence, dans la *pars distalis* de l'organe X des Crustacés décapodes, de formations tubuleuses ou vésiculeuses, d'allure glandulaire a été signalée dans une précédente Note ([1]); leur produit de sécrétion est riche en mucopolysaccharides acides. Cette donnée a été acquise à l'occasion de recherches sur la neurosécrétion et les glandes endocrines; au cours de ce travail, des élaborations glucidiques de même type ont été mises en évidence dans les parties essentielles du système nerveux central.

L'épinèvre des ganglions cérébroïdes, de la masse nerveuse sous-œsophagienne et des autres ganglions de la chaîne ventrale est riche en glucides histochimiquement décelables. La lamelle épineurale contient, à côté d'une petite quantité de mucopolysaccharides acides, un glucide réagissant à l'acide periodique-Schiff (APS), dont la nature glycoprotidique est probable. Les cellules de la zone comprise entre la lamelle et la couche des neurones périphériques contiennent du glycogène en abondance variable suivant les stades du cycle d'intermue. Par ailleurs, on trouve dans la même région, un réseau étendu et compliqué, formé d'espaces tubulaires, à contenu riche en mucopolysaccharides acides.

Ce réseau existe, avec un développement et une topographie variables suivant les espèces, dans l'épinèvre de tous les ganglions. La région protocérébrale en est généralement pauvre. C'est dans les régions deuto- et tritocérébrale que l'étendue relative en est la plus grande. Dans les ganglions de la chaîne ventrale, c'est également la région caudale de chaque masse ganglionnaire qui est la mieux pourvue; ce fait reste valable chez les espèces dont la masse nerveuse ventrale est anatomiquement indivise.

Certaines parties du réseau sont délimitées par des parois nettement individualisées, formées de cellules à noyaux aplatis; à côté de celles-ci, on rencontre des éléments du réseau où le caractère cellulaire des parois est beaucoup moins net et d'autres, dont l'allure générale est celle de lacunes. L'abondance du produit de sécrétion est variable suivant les régions et suivant les stades du cycle d'intermue. La structure observée sur coupes à la paraffine provenant de matériel fixé par le liquide de Halmi est également variable; à côté de zones homogènes, on en rencontre qui sont finement grumeleuses ou parsemées d'inclusions plus volumineuses.

Ces inclusions sont APS-positives, ne se colorent pas par le bleu alcian et prennent orthochromatiquement le bleu de toluidine. L'oxydation permanganique ne leur confère aucune affinité pour la fuchsine-paraldéhyde. Elles se colorent en rose par le carmin de Best et conservent cette affinité tinctoriale malgré le prétraitement des coupes par la maltase. Il s'agit donc de mucopolysaccharides neutres ou de glycoprotéines au sens large du terme.

Le produit qui remplit la majeure partie du réseau a des caractères histochimiques très différents. Il est faiblement APS-positif, cette méthode lui conférant une teinte rose très pâle. L'affinité pour le bleu alcian est, au contraire, très forte et la coloration au bleu de toluidine fait apparaître une métachromasie γ intense. Ce sont là les caractères histochimiques de mucopolysaccharides porteurs d'un grand nombre de groupements acides. La forte affinité du produit de sécrétion pour la fuchsine-paraldéhyde est en accord avec cette interprétation.

Le réseau est proportionnellement moins développé chez les espèces de petite taille. Son importance relative et sa topographie dépendent surtout de la position systématique des espèces. Parmi les Natantia examinés, *Solenocera membranacea* (Risso), *Leander serratus* (Penn.) et *Crangon crangon* (L.) présentent un développement important du réseau, aussi bien dans l'épinèvre deuto- et tritocérébral que dans celui de la masse sous-œsophagienne. Chez *Athanas nitescens* Montagu, on rencontre seulement quelques petites vésicules dans la région tritocérébrale et dans la partie postérieure de la masse sous-œsophagienne. L'épinèvre des ganglions cérébroïdes de la masse sous-œsophagienne et des ganglions thoraciques est riche en mucopolysaccharides acides chez *Homarus vulgaris* Milne-Edwards (Astacoure) et *Palinurus vulgaris* Latr. (Palinoure). Parmi les Anomoures, *Galathea squammifera* Leach présente un développement important du réseau en question; son étendue est moindre chez *Upogebia deltaura* Leach et chez *Eupagurus bernhardus* (L.); chez *Porcellana longicornis* (L.), *Porcellana platycheles* (Penn.), *Diogenes pugilator* (Roux), *Clibanarius misanthropus* Risso et chez *Hippa cubensis* de Sauss., on ne rencontre que de rares vésicules dans la partie postérieure de la masse sous-œsophagienne, les formations annexées à la *pars distalis* de l'organe X représentant le seul lieu d'élaboration de mucopolysaccharides acides dans les ganglions cérébroïdes. Il n'existe donc, au sein des Anomoures, aucun rapport direct entre l'étendue du réseau et la position systématique.

Chez les Brachyoures, *Ebalia tuberosa* (Pennant), *Portunus puber* (L.), *Macropodia rostrata* (L.) et *Maïa squinado* (Herbst), l'épinèvre est moins riche en élaborations glucidiques.

Ces données sont à rapprocher des constatations faites chez *Squilla mantis* Latr. ([2]); l'épinèvre des autres Crustacés Malacostracés ne semble pas avoir été étudiée au moyen de techniques histochimiques à l'exception du Leptostracé *Nebalia geoffroyi* Leach, dont l'organe X comporte une

vésicule à sécrétion glucidique (³). La présence de glucides dans l'épinèvre des Cirripèdes est connue (⁴); chez les Insectes, elle a été signalée dans quelques groupes (⁵), (⁶). Chez *Periplaneta*, des résultats expérimentaux ont montré le rôle de l'épinèvre et de la névroglie dans la nutrition des neurones (⁷). Les glucides de l'épinèvre subissent chez les Natantia des variations quantitatives au cours du cycle d'intermue, ce qui est un argument en faveur de leur rôle trophique.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(¹) P. Drach et M. Gabe, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3886.

(²) P. Drach et M. Gabe, *Bull. Soc. Zool. Fr.* (sous presse).

(³) J. Duveau, *Bull. Soc. Zool. Fr.* (sous presse).

(⁴) H. Barnes et J. J. Gonor, *Sears Found. J. marine Res.*, 17, 1958, p. 81-102.

(⁵) B. Bacetti, *Redia*, 40, 1955, p. 197-212.

(⁶) V. B. Wigglesworth, *J. exp. Biol.*, 37, 1960, p. 500-512.

(⁷) J. E. Treherne, *J. exp. Biol.*, 37, 1960, 513-533.

(*Institut Océanographique*, 195, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5ᵉ
et *Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6ᵉ.)

HISTOCHIMIE. — *Histoenzymologie de la glande mammaire chez la Lapine en période de lactation* post-partum. Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les acini de la mamelle de la lapine en lactation *post-partum* ont des activités phosphatasiques (phosphomonoestérasiques alcaline et acide, adénosinetriphosphatasique), acétylnaphtolestérasique, peptidasique, phosphorylasique et β-glucuronidasique histochimiquement décelables.

L'histoenzymologie de la mamelle se limite à la connaissance de trois activités enzymatiques; l'une, déjà anciennement révélée, l'activité phosphatasique alcaline mise en évidence sur coupes à la paraffine, après fixation par l'alcool ou par l'acétone, chez la Femme (1), chez la Brebis et la Lapine (2) chez le Cobaye et chez la Ratte (3) et deux récemment connues : une activité phosphorylasique décelée dans la mamelle de la Femme (4) et une activité peptidasique décelée dans la mamelle de la Vache et de la Ratte (5). C'est ce dernier travail (5) qui m'incite à rapporter les observations faites au cours de recherches sur les activités enzymatiques histochimiquement décelables dans la mamelle. J'ai examiné des mamelles de vache, de brebis, de truie et de lapine, cependant, je me propose de ne faire état ici que des activités enzymatiques décelables chez la Lapine, dans la mamelle active, en pleine sécrétion lactée, 5 jours après la mise bas.

Les techniques mises en œuvre ont été les techniques classiques, sur coupes à la congélation de mamelle fixée par le formol à 10 % neutre et froid, pour les phosphatases, les cholinestérases et l'acétylnaphtolestérase. Des coupes à la congélation de mamelle fraîche, prélevée extemporanément ont servi à déceler l'activité β-glucuronidasique suivant Seligman et coll. (6), l'activité phosphorylasique suivant Takeuchi et Kuriaki (7) et l'activité peptidasique, avec la leucyl-β-naphtylamide, suivant Nachlas et coll. (8).

Comme l'avaient vu Dempsey et coll. (2) les cellules myoépithéliales ont une très forte activité phosphomonoestérasique alcaline; le cytoplasme basal des acini et tout le cytoplasme des cellules épithéliales des canaux galactophores hydrolysent le glycérophosphate de sodium. L'activité adénosine-triphosphatasique est également très forte; elle révèle électivement les acini, l'épithélium des canaux galactophores et certains vaisseaux. L'activité phosphomonoestérasique acide est bien inférieure aux deux précédentes auxquelles elle se superpose.

Les estérases carboxyliques histochimiquement décelables se réduisent à une activité acétylnaphtolestérasique forte au niveau de l'épithélium des acini mammaires et encore plus forte au niveau des galactophores puisqu'ils apparaissent presque noirs après réaction de Burstone. La butyrylthiocholine n'est pas hydrolysée par la mamelle de la lapine en lactation;

l'acétylthiocholine n'est hydrolysée qu'au niveau des nerfs et des filets nerveux inféodés aux vaisseaux mammaires.

Les activités peptidasiques, phosphorylasique et β-glucuronidasique sont extrêmement fortes; la leucyl-β-naphtylamide est hydrolysée en une vingtaine de minutes; il suffit de mettre les coupes en contact avec une solution de glucose-1-phosphate, en présence d'acide adénylique et d'insuline, pour voir apparaître le glycogène, tant au niveau du bord apical de l'épithélium des acini que sur toute la hauteur de l'épithélium des galactophores; le 6-bromo-β-D-glucopyruronoside est fortement hydrolysé au niveau des acini mammaires en 3 h.

Remarques. — Les acini mammaires et les galactophores hydrolysent le β-glycérophosphate de sodium de manière prévalente, mais ils hydrolysent également l'adénosinetriphosphate et le β-glycérophosphate en milieu acide. Il est vraisemblable que l'activité phosphatasique mammaire pourrait être révélée avec d'autres esters phosphates, car Grant (9) a observé que la mamelle de la lapine en lactation est capable d'hydrolyser *in vitro* plusieurs hexose-phosphates naturels. Toute une gamme de phosphatases concourt vraisemblablement à l'activité enzymatique mammaire, si forte qu'elle a été vue par les premiers chercheurs [Kay (10), Folley et Kay (11)] et qu'elle a permis à Kerppola (12) d'obtenir, dès 1948, une phosphatase très active.

Une activité β-glucuronidasique mammaire a été signalée dès 1947, chez la Femme (13), chez la Souris (14) et chez la Ratte (15), (16), par les biochimistes. Knobil (15) a réussi à faire tripler le taux de la β-glucuronidase mammaire, sans cependant parvenir à révéler l'activité enzymatique sur coupe histologique de mamelle.

Une activité cathepsinique a été observée en 1954 dans la mamelle de la ratte (16) et récemment, il a été rapporté (5) que la mamelle de ce Rongeur vierge ou gravide, pouvait hydrolyser la leucyl-β-naphtylamide, l'activité enzymatique étant « pratiquement absente » dans la glande de la ratte en lactation. La différence de comportement de l'activité peptidasique des glandes mammaires de la lapine et de la ratte au cours de la lactation reste à élucider. On peut imaginer que la peptidase mammaire intervient dans l'hydrolyse des peptides apportés par le sang et utilisés dans l'élaboration du lait.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) E. A. KABAT et J. FURTH, *Amer. J. Pathol.*, 17, 1941, p. 303-318.
(2) E. W. DEMPSEY, H. BUNTING et G. B. WISLOCKI, *Amer. J. Anat.*, 81, 1947, p. 309-340.
(3) J. VERNE, *Colloque de Strasbourg.*, C.N.R.S., 1951, p. 59-66.
(4) H. FANGER et B. E. BARKER, *J. nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 691-697.
(5) S. TALENTI et V. K. HOPSU, *Nature*, 191, 1961, p. 86-87.
(6) A. M. SELIGMAN, K. C. TSOU, S. H. RUTENBURG et R. B. COHEN, *J. Histochem. Cytochem*, 2, 1954, p. 209-229.
(7) T. TAKEUCHI et H. KURIAKI, *J. Histochem. Cytochem*, 3, 1955, p. 153-160.

([8]) M. M. Nachlas, D. T. Crawford et A. M. Seligman, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 264-278.
([9]) J. Grant, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 1905-1909.
([10]) J. D. Kay, *Biochem. J.*, 19, 1925, p. p. 433-446.
([11]) S. J. Folley et J. D. Kay, *Biochem. J.*, 19, 1935, p. 1837-1850.
([12]) W. Kerppola, *Acta med. scand.*, suppl. 206, 1948, p. 412-415.
([13]) W. H. Fishman et M. D. Anlyan, *J. biol. Chem.*, 169, 1947, p. 449-450.
([14]) L. M. H. Kerr, J. G. Campbell et G. A. Levvy, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 278-284.
([15]) E. Knobil, *Endocrinology.*, 50, 1952, p. 16-28.
([16]) A. L. Greebaum et F. C. Greewood, *Biochem. J.*, 56, 1954, p. 625-631.

(*Laboratoire de Physiologie du C.N.R.Z., Jouy-en-Josas,* (*Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mesure de la demi-vie des lipoprotéines plasmatiques.* Note (*) de MM. **Maurice Lamy**, **Jean Frézal**, **Jacques Polonovski**, Mlle **Dominique Bard** et M. **Jean Rey**, présentée par M. Robert Debré.

Nous avons étudié la vitesse de disparition des lipoprotéines apportées par une exsanguino-transfusion, chez un enfant atteint d'absence congénitale de β-lipoprotéines (2).

1. *Résultats.* — Dans les heures qui suivent l'exanguino-transfusion, le taux des lipides diminue très rapidement dans les différentes fractions plasmatiques. Les vitesses de disparition du cholestérol, des acides gras estérifiés et du phosphore sont identiques, bien que leur vitesse de renouvellement soit très différente. La durée de vie des lipoprotéines peut donc être estimée par la mesure des lipides, en supposant que la fraction protéique varie parallèlement.

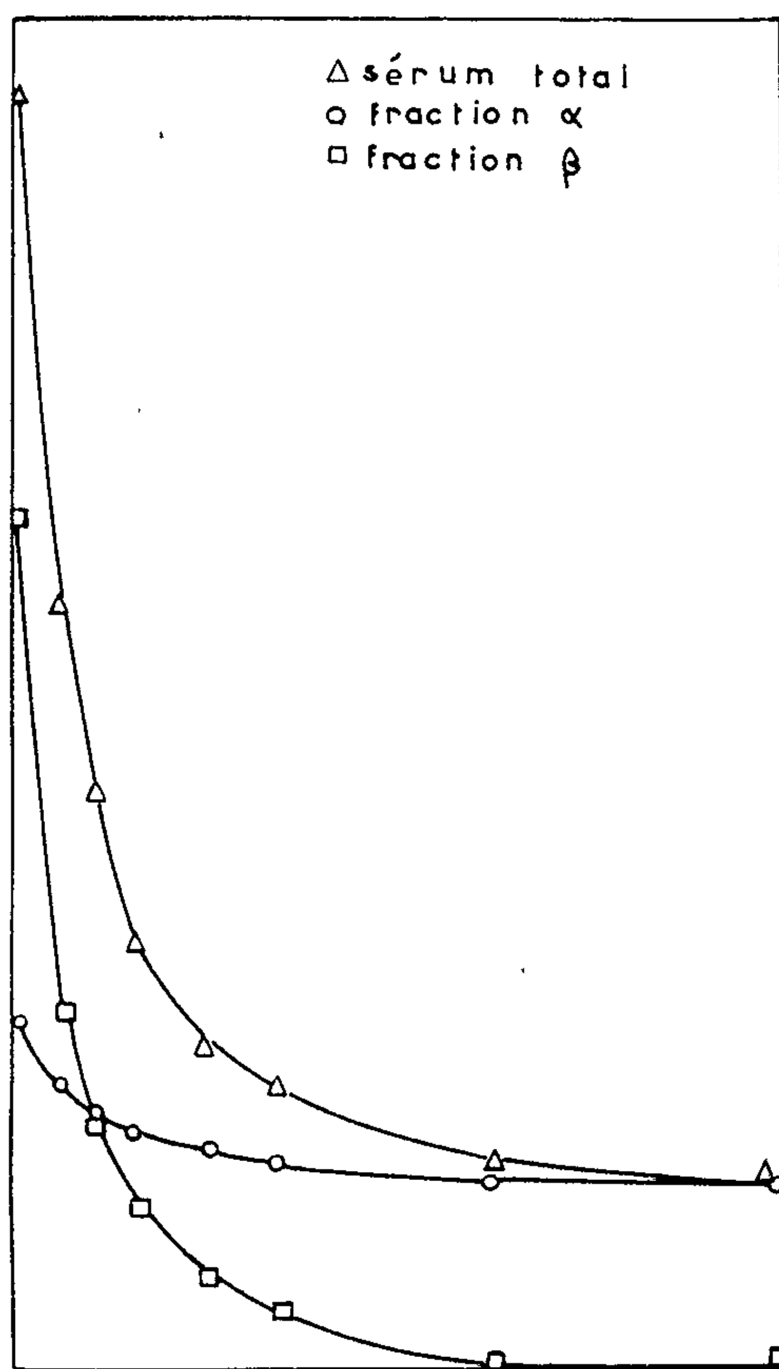


Fig. 1.

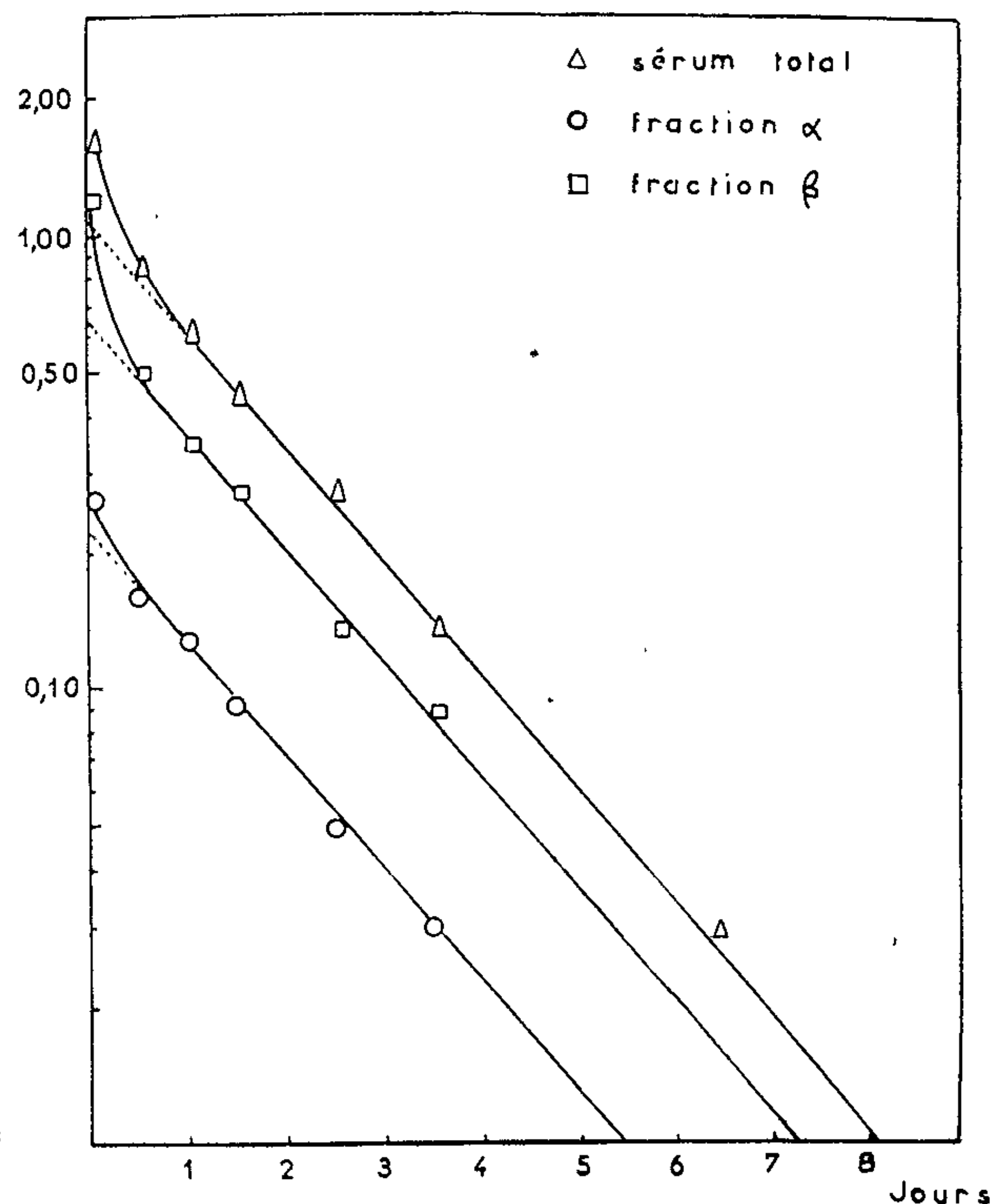


Fig. 2.

Fig. 1. — Vitesse de disparition du cholestérol dans le sérum total et dans les fractions α et β-lipoprotéines.

Fig. 2. — Courbes de disparition du cholestérol exprimées selon des coordonnées semi-logarithmiques.

1° *Allure générale de la courbe.* — La courbe de disparition des lipides dans le sérum total et dans les fractions α et β-lipoprotéines peut être assimilée à une courbe exponentielle à deux composantes (*fig.* 1 et 2) qui correspondent à deux phases bien distinctes du métabolisme des lipoprotéines injectées : une phase de diffusion et une phase de dégradation.

2° *Espace de diffusion des lipoprotéines.* — La phase de diffusion est caractérisée par une diminution très rapide du taux des lipoprotéines plasmatiques. Cette diffusion se fait dans un espace qui est constitué essentiellement par le foie et qui peut être calculé par extrapolation à partir de la courbe de dégradation.

Pour les α-lipoprotéines, l'espace de diffusion extrasanguin représente environ le quart de la masse sanguine alors qu'il est presque égal à la totalité de celle-ci pour les β-lipoprotéines.

3° *Demi-vie des lipoprotéines.* — La pente de la courbe de dégradation est beaucoup plus faible que celle de la courbe de diffusion. Elle est identique pour les α et pour les β-lipoprotéines. La demi-vie des lipoprotéines, calculée d'après les courbes de disparition, est de l'ordre de 30 h.

2. *Discussion.* — La vitesse de renouvellement des protéines plasmatiques est habituellement mesurée par la vitesse de disparition de molécules marquées dans un système où les mécanismes de dégradation et de synthèse sont en équilibre. En utilisant du soufre marqué, W. Volwiler [3] et D. Gitlin [1] ont ainsi estimé à environ 3 jours et demi la demi-vie des lipoprotéines chez des sujets adultes.

Si la demi-vie peut être rapportée à la masse totale de lipoprotéines qu'on peut admettre proportionnelle au poids de l'individu, notre mesure est comparable à celle des auteurs précédents.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) D. Gitlin, D. G. Cornwell, D. Nakasato, J. L. Oncley, W. L. Hughes et C. A. Janeway, *J. Clin. Invest.*, 37, 1958, p. 172.

(2) M. Lamy, J. Frezal, J. Polonovski et J. Rey, *Presse médicale*, 1961, (sous presse).

(3) W. Volwiler, P. D. Goldsworthy, M. P. Mac Martin, P. A. Wood, I. R. Mackay et K. Fremont-Smith, *J. clin Invest.*, 34, 1955, p. 1126.

(*Travail de l'Unité de Recherches de Génétique médicale et du Laboratoire de Biochimie de la Faculté de Médecine de Paris, Hôpital des Enfants Malades,* 149, *rue de Sèvres, Paris,* 15e.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude électrophysiologique des relations cérébello-cérébrales chez le Chat.* Note (*) de M. **Nicolas Stoupel**, transmise par M. Frédéric Bremer.

Des données expérimentales, encore peu nombreuses, indiquent que les influx cérébello-cérébraux issus des lobules néocérébelleux exercent sur le pôle frontal de l'écorce cérébrale de l'hémisphère contralatéral une action dynamogénique se traduisant par une sensibilisation de l'aire motrice à la stimulation directe ([1]), ([2]), ([3]) ainsi que par une intensification de l'activité électrique spontanée, normale ([3]), ([4]) ou convulsive ([5]), de la même aire et de l'aire somesthésique.

On s'est proposé de préciser l'aspect physiologique des relations cérébello-cérébrales chez le Chat en ce qui concerne spécialement les points suivants : caractères de l'activation corticale provoquée par les influx cérébellifuges et observée comparativement dans des enregistrements macrophysiologiques en surface et microphysiologiques en profondeur; recherche de décharges corticifuges correspondant aux effets activateurs; définition spatiale des aires corticales activées; effet d'une volée d'influx cérébello-corticaux sur la réponse à une volée testante d'influx sensoriels somesthésiques; vérification de la transmission des influx cérébello-corticaux par la voie cérébello-rubro-thalamo-cérébrale.

Les expériences ont été exécutées, les unes sur la préparation encéphale isolée, les autres sur l'animal curarisé au flaxédil, chloralosé ou non. Les stimulations cérébelleuses étaient faites, soit par une polarisation anodique, soit par des impulsions rectangulaires isolées ou répétitives. Le noyau rouge et le noyau ventro-latéral du thalamus ont été repérés stéréotaxiquement. L'appartenance à la voie pyramidale des unités dont le potentiel unitaire était enregistré oscillographiquement était vérifiée par la stimulation antidromique de la pyramide bulbaire (réponses constantes de très brève latence, de caractère tout ou rien). L'enregistrement microélectrodique était extra-cellulaire; les microélectrodes d'acier étaient préparées suivant la technique d'électropolissage de J. D. Green ([6]).

Ces recherches ont conduit aux conclusions suivantes :

1. La stimulation du lobe ansiforme par un choc isolé suscite régulièrement un potentiel évoqué dans l'aire motrice contralatérale en même temps qu'une réponse beaucoup plus faible dans l'aire somesthésique (*cf.* 7).

2. La stimulation répétitive du crus I détermine une activation électrocorticale dans le pôle frontal de l'hémisphère contralatéral. Cette limitation spatiale la distingue nettement de l'activation diffuse provoquée par l'excitation du vermis cérébelleux antérieur ([8]) ou de la formation réticulaire.

3. Les mêmes stimulations néo-cérébelleuses ont régulièrement comme effet une accélération des potentiels unitaires spontanés des aires motrice et somesthésique, surtout de la première (*fig.* 1, A et B), avec éventuellement recrutement d'unités auparavant inactives. L'effet cesse très rapidement après l'arrêt de la stimulation et est souvent suivi d'un ralentissement fugace de la décharge unitaire (*fig.* 1, B). Il peut faire suite à une volée cérébello-cérébrale unique. La stimulation cérébelleuse appliquée sur le crus I homolatéral à l'aire corticale explorée a été sans effet.

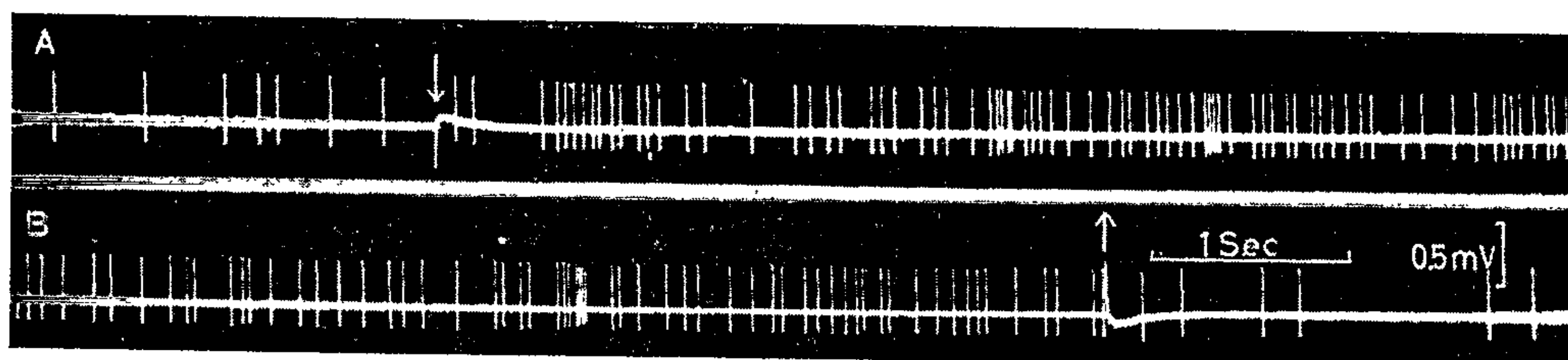


Fig. 1. — Chat encéphale isolé. Enregistrement par microélectrode extracellulaire d'une unité neuronique de l'écorce motrice. A, activité spontanée; à la flèche, début de la polarisation anodique du crus I contralatéral à 0,50 mA; B, suite de A; la polarisation est maintenue constante jusqu'au moment marqué par la flèche, où elle est arrêtée.

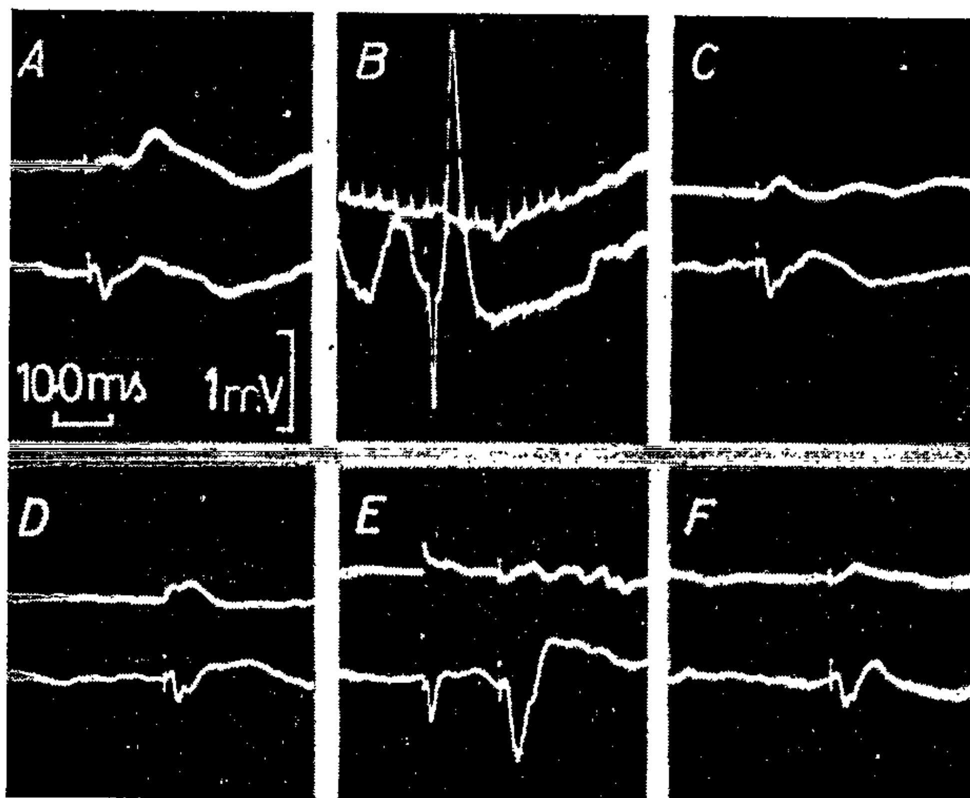


Fig. 2. — Chat encéphale isolé. Dérivations du gyrus suprasylvien antérieur (tracé supérieur) et du gyrus cruciatus.

A, B, C, facilitation de la réponse de l'aire motrice à un choc V. P. L. par la stimulation du crus I contralatéral; A et C, réponses de contrôle; B, effet sur la réponse de la stimulation répétitive du crus I à 40 par seconde.

D, E, F, facilitation de la réponse de l'aire motrice à un stimulus V. P. L. par la précession d'un stimulus rubral. D et F, réponses au choc V. P. L. seul; E, succession des chocs N.R. et V. P. L. à l'intervalle de 50 ms.

Tracés reproduits dans l'ordre de leur enregistrement.

4. La combinaison d'un bref stimulus néo-cérébelleux conditionnant avec un stimulus sensoriel d'épreuve ou encore avec un choc appliqué sur le noyau thalamique de relais (n. V. P. L.), à des intervalles de 10 à 100 ms, a exercé régulièrement un effet de facilitation (jamais d'inhibition) sur le potentiel évoqué des aires somesthésique et motrice contralatérales. Le même effet de facilitation a été obtenu par la stimulation répétitive du crus I (*fig.* 2, A, B et C). La combinaison du stimulus néo-cérébelleux avec un stimulus acoustique (clic) ou lumineux (éclair), qui chez le chat chloralosé donnait une réponse dans l'aire motrice ou somesthésique, a été sans effet.

5. L'activité unitaire spontanée de fibres pyramidales enregistrée immédiatement au-dessus de la décussation bulbaire a été nettement intensifiée par la stimulation répétitive du néo-cervelet.

6. La stimulation, isolée ou répétitive, du noyau rouge ou du noyau ventro-latéral (n. V. L.) du thalamus a exercé sur les écorces motrice et somesthésique (cette fois homolatérales au stimulus) des effets très semblables à ceux de l'excitation du crus I et souvent même plus nets encore. L'effet de facilitation du potentiel évoqué sensoriel a été particulièrement frappant dans le cas du stimulus rubral conditionnant (*fig.* 2, D, E et F).

Ces expériences confirment et précisent le caractère essentiellement dynamogénique de l'influence exercée par le néo-cervelet sur l'écorce cérébrale contralatérale, ainsi que la limitation de cette influence aux aires motrice et somesthésique, avec forte prépondérance pour l'aire motrice. Elles démontrent par ailleurs la mise en jeu de la voie rubro-thalamique dans son déterminisme.

A la lumière de ces données expérimentales, le syndrome de déficit néo cérébrelleux apparaît bien comme la manifestation de la suppression d'une action sthénique exercée sur l'écorce cérébrale motrice [2].

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) G. Rossi, *Arch. Fisiol.*, 10, 1912, p. 389-399.

(2) F. Bremer, *Le Cervelet* in *Traité de Physiologie*, X, de G. H. Roger et L. Binet, Masson, Paris 1935, p. 39-134.

(3) A. E. Walker, *J. Neurophysiol.*, 1, 1938, p. 16-23,

(4) R. Canestrari, P. Crepax et X. Machne, *Arch. psicol. neurol.*, Milano, 16, 1955, p. 19-31.

(5) G. Moruzzi, *Arch. fisiol.*, 41, 1941, p. 157-182.

(6) J. D. Green, *Nature*, 182, 1958, p. 962.

(7) C. M. Combs et S. V. Saxon, *Experimental Neurology*, 1, 1959, p. 583-591.

(8) P. M. Cooke et R. S. Snider, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 5, 1953, p. 563-569.

(*Laboratoire d'Anatomie de l'Université de Californie, Los Angeles et Laboratoire de Pathologie générale de l'Université de Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sécrétion de prolactine par l'hypophyse en culture de tissus.* Note (*) de M. **Jean-Lambert Pasteels**, présentée par M. Robert Courrier.

L'antéhypophyse de Rat en culture de tissus sécrète de la prolactine en quantités décelables par le test du jabot de pigeon. La réponse de ce dernier croît linéairement en fonction de la durée de la culture. Cette *augmentation* de la sécrétion de prolactine n'est pas compatible avec l'hypothèse d'une décharge d'hormone déjà élaborée *in vivo*. L'hypophyse, libérée du contrôle hypothalamique, sécrète donc de la prolactine de façon autonome *in vitro*.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit les caractères morphologiques d'explants hypophysaires cultivés *in vitro*. Rappelons brièvement que les antéhypophyses de Rat ainsi traitées se caractérisent par l'hypertrophie et la prolifération considérables de cellules présentant les affinités tinctoriales des éléments ε, tandis que les autres catégories de cellules glandulaires subissent une involution progressive.

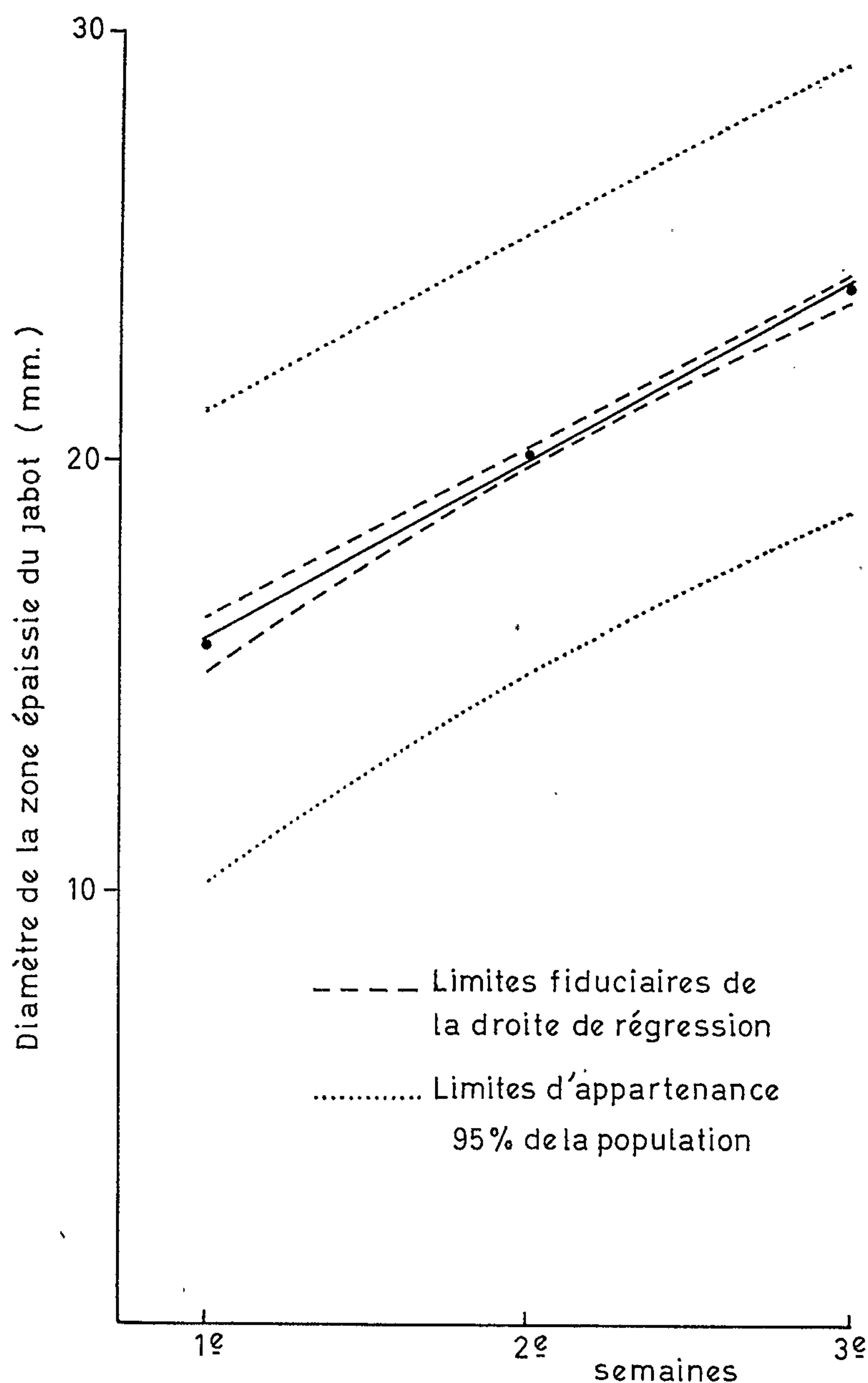
Il est démontré qu'*in vitro*, l'hypophyse de mammifère perd la faculté de sécréter l'hormone corticotrope ([2]), ([3]), à moins qu'on lui fournisse des extraits hypothalamiques ([3]), ([4]). De même, les fonctions thyrotrope et gonadotropes s'atténuent considérablement ([2]), ([5]), ([6]), ([7]), ([8]). Cette diminution de la plupart des fonctions hypophysaires va donc de pair avec l'atrophie des catégories de cellules correspondantes ([1]). On sait que c'est la sécrétion de la prolactine qu'il convient d'attribuer aux cellules ε, chez le Rat comme chez d'autres espèces ([9]). Il s'imposait par conséquent de vérifier si l'hypophyse, cultivée *in vitro*, sécrète réellement de la prolactine en quantités appréciables.

Dans ce but, nous avons suivi l'évolution de la sécrétion de prolactine de 12 cultures d'un explant chacune et provenant toutes de la même hypophyse de rat mâle de trois mois. Les cultures sont réalisées sur coagulum de plasma de coq, en goutte pendante dans un milieu composé de 25 % de sérum de cheval, 5 % d'extrait d'embryon de poulet et 70 % de tyrode. Après 24 h de contact avec les explants, le milieu de culture est recueilli quotidiennement, les trois premiers jours de chaque semaine, il est injecté sans délai au contact du cul de sac latéral du jabot de pigeons. Ceux-ci, des mâles de 400 ± 40 g, ont tous reçu, pendant trois jours consécutifs le produit de sécrétion du $1/24^e$ de l'ensemble de l'hypophyse, dans un volume de 0,1 ml. Nous les avons sacrifiés le 4e jour.

Après dissection du jabot, nous avons mesuré le diamètre de la zone épaissie, étalée soigneusement sur une lame de verre. 24 pigeons injectés « à blanc » nous ont permis les constatations suivantes : *a.* le milieu de culture utilisé n'est pas absolument exempt de prolactine au départ de l'expérience, mais, à la même dilution que pour une culture hypophysaire, la réponse du jabot, bien que décelable par l'histologie, est trop faible pour donner lieu à un épaississement macroscopiquement mesurable; *b.* après

incubation à 37° dans les mêmes conditions qu'en culture (mais sans explant), ou après culture de tissu hépatique au lieu d'hypophyse, nous n'avons plus observé, toujours à la même dilution, aucune réponse du jabot.

Lors de la première semaine de l'expérience, chez trois pigeons, nous avons obtenu une réponse de 15,7 ± 1,2 mm de diamètre. A la deuxième semaine (chez cinq pigeons) la zone épaissie mesurait cette fois 20,2 ± 1,4 mm, et à la troisième 24,1 ± 0,9 mm (sept pigeons).



L'analyse de variance ([10]) nous permet déjà de déceler une différence hautement significative entre la réponse de la troisième semaine et celle des deux précédentes ($F = 17,3^{**}$), et une différence significative entre les deux premières semaines ($F = 5,6^{*}$). L'étude de la régression s'est révélée encore plus démonstrative : la régression linéaire est significative au 1 °/₀₀ ($F = 22,89$; F pour 1°/₀₀ = 18,64), tandis que pour les termes non linéaires $F < 0,1$.

Nous pouvons en conclure que la réponse du jabot de pigeon croît de façon linéaire de la première à la troisième semaine de culture. Il est vraisemblable que la sécrétion de prolactine augmente de façon beaucoup plus importante encore : Grosvenor et Turner (11) ont constaté en effet que, dans des limites voisines des nôtres, le jabot de pigeon répond de façon linéaire *en fonction du logarithme de la dose de prolactine.* Cette forte augmentation de la sécrétion de prolactine, en fonction de la durée de la culture, n'est pas compatible avec l'hypothèse d'une décharge, dans le milieu de culture, d'hormone déjà présente dans l'explant au départ de l'expérience. Nous pouvons donc en conclure que l'hypophyse, libérée du contrôle hypothalamique, sécrète de la prolactine de façon autonome *in vitro*, tout comme lors d'une greffe sous la capsule du rein (12), (13).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J.-L. PASTEELS, J. MULNARD et *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1985.
(2) W. C. CUTTING et M. R. LEWIS, *Arch. exp. Zellforsch.*, 21, 1938, p. 523.
(3) R. GUILLEMIN et B. ROSENBERG, *Endocrinology*, 57, 1955, p. 599.
(4) R. GUILLEMIN, W. R. HEARN, W. R. CHEEK et D. E. HOUSHOLDER, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 488.
(5) E. ANDERSON et W. HAYMAKER, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 33, 1935, p. 313.
(6) P. J. GAILLARD et W. W. VAROSSIEAN, *Arch. f. exp. Zellforsch.*, 24, 1942, p. 141.
(7) H. W. FLORSHEIM, T. D. IMAGAWA et M. A. GREER, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 95, 1957, p. 664.
(8) A. PETROVIC, 11 *th Annual Meeting of Tiss Cult. Ass.*, Chicago, 1960, p. 36.
(9) M. HERLANT et J.-L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.
(10) L'homogénéité de la variance a été vérifiée par le test de C. M. THOMPSON et M. MERRINGTON, *Biometrika*, 33, 1943-1946, p. 296.
(11) GROSVENOR, C. E. et C. W. TURNER, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 530.
(12) L. DESCLIN, *Ann. Endocr.*, 11, 1950, p. 656.
(13) J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685.

(Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Bruxelles.)

BIOLOGIE. — *Nature des pigments caroténoïdes du Crustacé Phyllopode Anostracé* Chirocephalus stagnalis *Shaw*. Note (*) de MM. **Roland Lenel** et **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

Les recherches concernant la nature et la répartition des pigments caroténoïdes sont encore peu développées dans la plupart des espèces animales et, en particulier, chez les Crustacés où ils sont pourtant abondants.

A notre connaissance, la présence de caroténoïdes a été signalée pour la première fois, chez les Phyllopodes Anostracés, dans les œufs et les nauplii d'*Artemia* par J. Needham et D. M. Needham ([1]), puis par J. H. Lochhead et M. S. Lochhead ([2]). A l'occasion d'un travail récent sur la structure et l'histochimie des ovaires de *Chirocephalus bundyi* Forbes, H. Linder ([3]) note que la coloration bleue des sacs ovigères est due à un complexe « caroténoïdo-protéide ». En 1959, J. Dutrieu ([4]) entreprend l'étude des pigments chez *Artemia salina* L., sujet qu'elle détaille par la suite ([5]) dans un Mémoire sur le développement de ce Phyllopode. La même année (1960), B. M. Gilchrist et J. Green ([6]) publient les résultats de leurs recherches très approfondies concernant les pigments de ce même animal. Leurs conclusions diffèrent sensiblement de celles de J. Dutrieu, mais la rigueur de leurs méthodes d'analyses donne beaucoup plus de crédit à leurs observations.

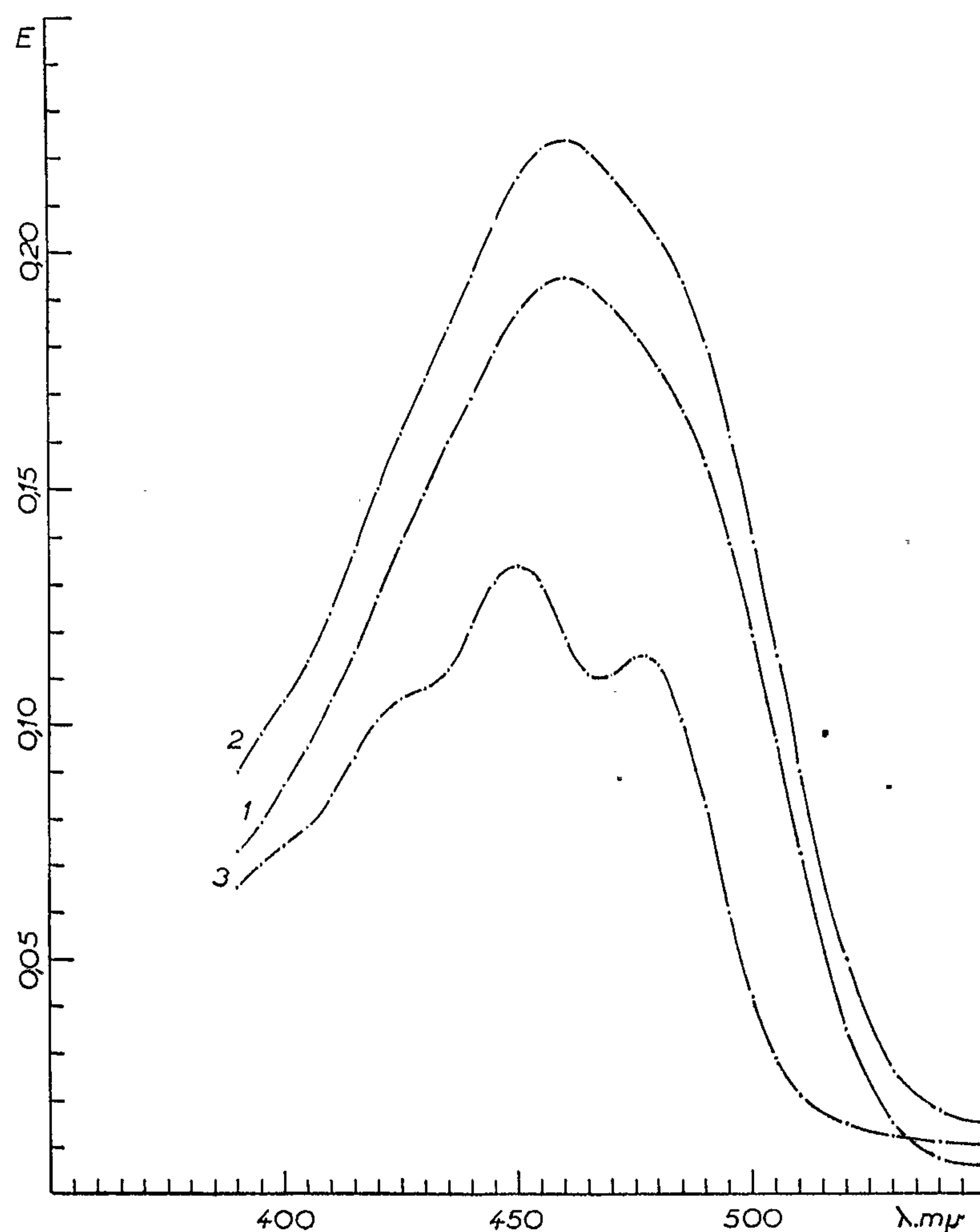
La présente étude a été consacrée à la recherche des caroténoïdes et à leur évolution chez le Chirocéphale mâle.

Les animaux, récoltés dans une station de Meurthe-et-Moselle, ont été élevés quelques jours en laboratoire, dans un milieu exempt d'Algues, puis le tube digestif a été extirpé avant l'extraction des pigments; ces précautions sont indispensables pour éviter une contamination des solutions obtenues par des caroténoïdes alimentaires non assimilés. Nous avons extrait séparément, d'une part, les caroténoïdes des cerques toujours très colorés en vermillon et, d'autre part, ceux du reste du corps. La technique d'analyse utilisée est identique à celle décrite précédemment par l'un de nous ([7]) et comporte des extractions, des séparations entre différents solvants, une saponification par le méthanol potassique, des chromatographies sur alumine et l'étude des propriétés d'absorption au spectrophotomètre.

La courbe d'absorption de la solution extraite des cerques est bien régulière et montre un seul maximum situé à 460 mμ dans l'éther de pétrole (*fig.*, courbe 1). Ce pigment est en très grande partie épiphasique, la saponification ne modifiant, ni ce dernier caractère, ni ses propriétés d'absorption (*fig.*, courbe 2). Toutes ces différentes propriétés sont celles d'un cétocaroténoïde; l'existence d'une seule bande colorée sur le chromato-

gramme, quel que soit l'éluant, démontre qu'il est seul présent dans les cerques, donc dans les téguments. Si l'on considère ensuite l'animal entier, nous y trouvons une certaine quantité de β-carotène (*fig.*, courbe 3) et ce même cétocaroténoïde.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux de Gilchrist et Green. Disons schématiquement que ces auteurs ont trouvé, chez *Artemia salina* L., du β-carotène, un cétocaroténoïde identique à celui isolé chez *Chirocephalus*



Courbes d'absorption des pigments extraits de *Chirocephalus stagnalis* en solution dans l'éther de pétrole.

Courbe 1 : cétocaroténoïde avant la saponification;
» 2 : cétocaroténoïde après la saponification;
» 3 : β-carotène.

stagnalis, des esters d'astaxanthine et des pigments de même nature que ceux ingérés avec la nourriture. Comme certains chercheurs à propos des pigments d'autres animaux [*voir* ([6]), p. 133-135 et ([7]), p. 87-88], Gilchrist et Green considèrent le β-carotène comme précurseur de l'astaxanthine, le cétocaroténoïde étant un intermédiaire dans le processus de cette trans-

formation; dans certains cas d'ailleurs, chez les femelles en vitellogenèse par exemple, ce dernier pigment disparaît d'autant plus rapidement que la demande en astaxanthine est plus forte. Le métabolisme pigmentaire de *Chirocephalus stagnalis*, chez lequel l'astaxanthine n'a pas été décelée, serait donc différent de celui d'*Artemia salina*. Nous pouvons supposer que la réaction d'oxydation du β-carotène est incomplète et ne dépasse pas les premiers stades du processus puisque le seul pigment tégumentaire trouvé est le céto-caroténoïde.

Il reste à compléter ce travail par l'étude de l'évolution des pigments chez la femelle, en particulier lors de la vitellogenèse.

(*) Séance du 30 octobre 1961.
(1) *J. Exp. Biol.*, 7, 1930, p. 317-348.
(2) *J. Morph.*, 68, 1941, p. 593-632.
(3) *J. Morph.*, 104, 1959, n° 1, p. 1-59.
(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2522.
(5) *Arch. Zool. exp.*, 99, fasc. 1, 1960, p. 1-133.
(6) *Proc. Roy. Soc.*, 152, 1960, p. 118-136.
(7) R. LENEL, *Bull. Soc. Lorr. Sc.*, 1, 1961, p. I-IV et 1-134.

(*Institut de Biologie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du développement larvaire de* Porcellana platycheles *Pennant* (*Crustacé Décapode*). Note de M. **Auguste Le Roux**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

L'élevage complet des larves de *Porcellana platycheles* (Penn.), réalisé pour la première fois au laboratoire, a permis de déterminer la durée de chacun des stades larvaires et d'apporter quelques précisions concernant leur biologie et leur morphologie.

La succession des stades larvaires de *Porcellana platycheles* (Penn.) a été établie par M. V. Lebour ([1]) grâce à l'étude des larves capturées dans le plancton. L'ordre d'apparition des différentes formes a été déterminé à la suite de l'examen des mues effectuées, en aquarium, par quelques-uns des sujets capturés en mer. Cette méthode, quoique minutieuse, laisse imprécis quelques points de morphologie et donne très peu de renseignements sur les caractéristiques biologiques du développement de *Porcellana*. La durée du développement total, les durées relatives des divers stades, le comportement des larves (mode général de vie, tropismes, conditions d'alimentation, taux de croissance) ne peuvent être déterminés que par des élevages entièrement contrôlés expérimentalement.

Tenté en 1960, l'élevage de *Porcellana platycheles* a été effectué *totalement au laboratoire* au cours du printemps et de l'été 1961. Partant de l'œuf, nous avons obtenu le jeune adulte en un temps qui nous semble comparable à celui du développement dans les conditions naturelles optimales (côte de l'île Bailleron, golfe du Morbihan).

Conditions d'élevage. — Les femelles ovigères, capturées à la côte peu avant l'éclosion des œufs, sont mises en observation dans un aquarium dont l'eau est changée chaque jour.

Les larves sont recueillies le plus tôt possible après leur naissance par filtration de l'eau sur une toile fine de nylon et sont placées, par petits groupes, dans des cuvettes en matière plastique. L'eau de mer est renouvelée chaque jour et, du fait de la forte surface et de la faible épaisseur de ce milieu, une oxygénation artificielle n'est pas indispensable.

Les élevages sont conduits à une température d'environ 20° et à l'abri de la lumière solaire vive. Pendant les stades Zoë I et Zoë II, les larves reçoivent comme aliment des *nauplii* vivants d'*Artemia salina*. Au stade suivant, Mégalope ou Post-larve, un fin broyat de tissus d'huître, *Ostrea edulis*, est ajouté aux nauplii d'*Artemia*.

Développement larvaire. Caractéristiques des stades larvaires. — La larve de *Porcellana platycheles mue quatre fois avant d'atteindre l'état adulte* et présente les quatre stades Prézoë, Zoë I, Zoë II et Mégalope ou Post-larve. Ce développement est rapide, les jeunes adultes pouvant apparaître 26 jours seulement après l'éclosion des œufs.

Prézoë. — Stade très court, 30 à 120 mn seulement, caractérisé par la présence d'une très fine cuticule ne permettant à la larve que des mouvements de l'abdomen (propulsion) et par un rostre replié devant l'orifice buccal, empêchant l'alimentation. En moyenne 50 % des individus ont effectué leur première mue au bout d'une heure, mue donnant naissance à la Zoë I.

Zoë I (= Zoë I*b* de Lebour). — Stade très actif, très fortement attiré par la lumière et se nourrissant activement; les proies sont capturées par les maxillipèdes. La durée normale de ce stade Zoë I est de 7 jours dans nos conditions d'élevage, les temps extrêmes allant de 5 à plus de 13 jours.

Zoë II (= Zoë II*b* de Lebour). — Comme la Zoë I, cette larve est très active et son comportement ne diffère pas de celui de la larve du stade précédent. Durée normale moyenne de 7 jours et extrêmes allant de 5 à 14 jours, sont exactement comparables aux temps valables pour la Zoë I. Mais pendant les trois premiers jours de ce stade Zoë II, les ébauches de la troisième paire de maxillipèdes, celles des péréiopodes et celles des pléopodes subissent une croissance très importante qui double ou même triple leur longueur. M. V. Lebour [1] note la variabilité de ce stade II*b* et décrit un stade II*c* aux appendices plus développés mais n'a pas obtenu la mue correspondant au passage II*b*-II*c*. Il nous semble probable que II*c* soit une forme de II*b* chez laquelle la croissance serait encore plus importante que d'ordinaire. Personnellement nous n'avons jamais rencontré cette Zoë dans nos élevages.

Post-larve ou Mégalope. — Ce stade montre une importante transformation morphologique et biologique de la larve. Les pléopodes, bien développés de la post-larve, lui permettent de nager activement pendant les premiers jours de ce stade. Ensuite, elle vit plutôt sur le fond et sous les pierres de l'aquarium. Les maxillipèdes de la troisième paire filtrent l'eau et permettent la capture des proies comme chez l'adulte. Les mégalopes sont plus détritiphages que prédateurs. Le régime alimentaire proposé aux mégalopes ne leur convient peut-être pas parfaitement, car nous avons toujours constaté une importante mortalité. Toutefois, les adultes (une vingtaine) ont toujours été obtenus après un stade mégalope de durée constante : 12 jours en moyenne, extrêmes : 11 et 13 jours.

L'obtention, au laboratoire, du développement larvaire complet de *Porcellana platycheles* nous permet déjà de poser quelques problèmes et de souligner quelques points de la biologie de cette espèce.

Si nos conditions expérimentales sont probablement éloignées des conditions naturelles, nous avons cependant obtenu le développement complet en un laps de temps qui nous paraît très court (26 jours en moyenne); cette durée est essentiellement conditionnée par l'abondance de la nourriture. La partie planctonique du développement (Zoë I, Zoë II et début du stade Mégalope) est courte (16-18 jours).

Les conditions dans lesquelles apparaissent les individus du stade II*c* décrits par M. V. Lebour [1] restent à déterminer.

D'autre part, les modifications de comportement, enregistrées au cours du stade Mégalope, provoquent un changement considérable des facteurs écologiques et en particulier des conditions d'alimentation. Seule, une étude expérimentale, rendue possible par l'élevage complet et contrôlé des larves de *Porcellana*, semble capable de préciser l'importance relative de ces facteurs.

(1) *J. Mar. biol. Assoc. U. K.*, 25, n° 4, septembre 1943.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Station Biologique de l'île Bailleron.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse de la période sensible à la température pour la différenciation sexuelle de* Carausius morosus Br. (Phasmidæ). Note (*) de M. **Joseph Bergerard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans cette espèce, une élévation à 30°C de la température d'incubation des œufs pendant le premier tiers de la vie embryonnaire permet une masculinisation complète de la femelle. Des traitements plus courts ont permis de montrer que les différentes fractions de cette période de développement ne réagissent pas également à l'élévation de température, la sensibilité maximale se plaçant environ au milieu de la période sensible totale.

Dans des publications précédentes ([1]), ([2]), j'ai montré que chez le Phasme *Carausius morosus*, espèce à parthénogenèse constante, où il n'existe donc normalement que des femelles, on peut, en élevant à 30°C la température d'incubation des œufs pendant le premier tiers de la vie embryonnaire, obtenir une masculinisation des animaux ainsi traités, pouvant aller jusqu'à l'obtention d'animaux totalement mâles. La période sensible à la température élevée étant de l'ordre d'une trentaine de jours, il est possible de pratiquer durant cette période des actions d'une durée plus limitée portant par exemple, sur une ou deux semaines. On obtient ainsi toute une gamme d'intersexués qu'on peut ranger en une série de masculinisation progressivement croissante ([2]).

Rappelons que dans ces conditions, à partir de l'état femelle, ce sont d'abord les caractères sexuels secondaires qui sont masculinisés, puis, d'une manière concomitante, les pièces génitales externes et les canaux sexuels (qui peuvent être représentés concurremment dans un même animal) et enfin, seulement chez les animaux les plus masculinisés, les gonades qui peuvent être transformées partiellement ou totalement en testicules.

Ces faits nous ont permis une classification arbitraire en cinq catégories des animaux obtenus ([2]) : femelles, femelles intersexuées, intersexués, mâles intersexués, mâles, en se servant uniquement des caractères externes de l'adulte. Rappelons brièvement les caractères définissant les trois catégories intermédiaires. Chez les femelles intersexuées seuls les caractères sexuels secondaires (taille de l'animal, coloration et largeur du mésothorax, longueur des antennes) sont partiellement modifiés. Chez les intersexués, ces caractères se masculinisent presque totalement et, de plus, les pièces génitales externes femelles sont partiellement atrophiées en même temps qu'on note la présence de pièces génitales mâles plus ou moins bien formées. Enfin, chez les mâles intersexués, les pièces génitales sont du type mâle ainsi que tous les caractères sexuels secondaires, mais il subsiste des rudiments des pièces génitales femelles, particulièrement pour celles qui intéressent le 8e segment abdominal qui ne joue aucun rôle dans la formation des pièces génitales mâles.

Des essais d'une analyse expérimentale plus poussée de la période sensible, tendant à mettre en évidence une action différentielle de la température élevée, appliquée dans différentes zones prises à l'intérieur de cette période, d'une durée totale d'environ 30 jours, recouvrant le début de la vie embryonnaire, avaient jusqu'ici échoué. Je me suis récemment aperçu que des œufs pondus par des animaux élevés à température relativement basse (16 à 18°C) fournissent un matériel beaucoup plus favorable à une telle analyse. Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus dans une telle expérience.

État d'intersexualité des adultes obtenus après traitement des œufs à 30° pendant différentes périodes du début de la vie embryonnaire.

(Durée totale du développement embryonnaire 80 jours environ).

Moment du traitement (par rapport à la ponte).	Femelles.	Femelles Intersexuées.	Intersexués.	Mâles intersexués.	Mâles.	Coefficient moyen de masculinité.
0 à 7 jours..........	4	1	1	1	0	0,86
7 à 14 »	1	1	11	6	6	2,60
14 à 21 »	1	0	4	10	3	2,78
21 à 28 »	0	2	5	0	0	1,71
0 à 15 »	1	2	3	5	8	2,88
15 à 30 »	0	0	0	3	10	3,76

Les œufs ont été incubés à 23° pendant toute la vie embryonnaire sauf 7 jours pour les quatre premiers lots ou 15 jours pour les deux derniers, où ils sont portés à 30°. Les différentes larves écloses montrent une grande fragilité, ce qui explique, malgré les milliers d'œufs ainsi traités, le nombre relativement faible des animaux adultes obtenus. Ces adultes ont été répartis entre les cinq catégories définies. Il est manifeste dès le premier abord que les résultats sont assez dissemblables pour les différents lots expérimentaux.

Si, dans un but d'analyse plus précise des résultats, on affecte à chaque catégorie un coefficient de masculinité variant entre 0 (état femelle) et 4 (état mâle), on peut définir un coefficient moyen de masculinité, en prenant la moyenne du nombre total obtenu en additionnant les coefficients des différents individus, dans chaque lot. On s'aperçoit alors en comparant les quatre premiers lots (traitement de 7 jours) que la masculinisation a été beaucoup plus forte pour les animaux ayant subi le traitement entre 7 et 14 jours ou entre 14 et 21 jours que pour ceux traités entre 21 et 28 jours et surtout pour ceux traités entre 0 et 7 jours après la ponte.

Ceci nous permet donc de voir que les différentes parties de la période sensible ne sont pas équivalentes et de répondre à la question posée dans la Note préliminaire (1). En effet, cette période de 0 à 7 jours de la vie embryonnaire recouvre largement le temps nécessaire à la régulation chromosomique (moins de 6 jours) de l'œuf parthénogénétique de *Carausius*

morosus. La masculinisation ne saurait donc être interprétée comme un phénomène de gynandromorphisme dû à un trouble du redoublement du nombre des chromosomes dans certaines cellules de l'aire embryonnaire. L'action beaucoup plus forte de la température dans les deux semaines suivantes, ainsi que la constitution chromosomique normale des embryons traités, montre qu'il s'agit bien d'une intersexualité épigénétique, provoquée par l'élévation de température avant la disparition de la discrète ébauche de canaux mâles qui existe toujours, jusque vers le 37[e] jour de la vie embryonnaire, chez les embryons femelles normaux.

On peut même remarquer que la période la plus active est celle de la troisième semaine. Cependant les résultats très importants obtenus par des traitements appliqués entre 0 et 15 jours ou entre 15 et 30 jours montrent que la durée de ce traitement reste un facteur important de la masculinisation.

Enfin, on avait entrepris ces expériences, non seulement dans le but de mettre en évidence des différences quantitatives entre les différentes zones de la période sensible, mais aussi dans l'espoir de montrer des différences qualitatives, c'est-à-dire de découvrir si certaines zones de la période sensible ne pourraient pas commander plutôt, par exemple, les caractères sexuels secondaires, d'autres plutôt les caractères des canaux génitaux, d'autres encore plutôt ceux de la gonade. Un tel étagement des moments de différenciation des différents éléments caractérisant le sexe n'a pu être mis jusqu'ici en évidence d'une manière nette. Le seul élément positif est que les résultats de la deuxième période de traitement de 15 jours se révèlent comme touchant plus régulièrement les caractères internes (canaux et gonades) que la première période (0 à 15 jours). En particulier, si les animaux traités tardivement se répartissent tous entre les deux dernières catégories (mâles et mâles intersexués) pour leurs caractères externes, ils possèdent tous des testicules bien formés, dont l'étude histologique est en cours, alors que d'après les résultats précédemment acquis (²) la catégorie des mâles intersexués présente le plus souvent encore des ovotestis. On pourrait considérer ce premier résultat comme une nouvelle démonstration du caractère plus précoce de la détermination des formations ectodermiques par rapport aux formations mésodermiques chez les Insectes; mais une analyse plus précise des faits est nécessaire pour permettre une conclusion valable sur ce point.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1930.

(²) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 95, 1961, p. 273-300.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, Orsay* et *Laboratoire de Génétique évolutive, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Protection de la cystine contre l'action des rayons ultraviolets par l'acide rhodizonique, à* pH 1. Note de M. **Jean-Louis Seris**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide rhodizonique, en milieu acide fort, assure une bonne protection de la cystine contre la dégradation par les rayons ultraviolets. Les propriétés oxydo-réductrices de l'acide rhodizonique semblent responsables du phénomène étudié.

La dégradation de la cystine par le rayonnement ultraviolet, en milieu acide fort, donne naissance à des quantités importantes de cystéine, celle-ci étant détruite à son tour avec libération d'hydrogène sulfuré ([1]). La vitesse de dégradation de la cystéine étant plus lente que sa vitesse de formation, le composé thiol s'accumule sous l'effet de l'irradiation, en milieu acide fort. Connaissant la très grande réactivité de l'acide rhodizonique vis-à-vis de la cystéine ([2]), j'ai étudié le comportement de la cystine soumise à l'action des rayons ultraviolets en présence d'acide rhodizonique. Cystéine et cystine ont été dosées par ampérométrie au nitrate d'argent, suivant la méthode de Kolthoff et Stricks ([3]); on dose la cystéine formée, puis la somme : cystéine + 1/2 cystine, après réduction par le sulfite de sodium.

Tableau I.

	% de cystine détruite	
Nature de l'acide.	après 1 h.	après 2 h.
HCl 0,15 N	26	42
H_2SO_4 0,15 N	29	44
$HClO_4$ 0,15 N	32	57
H_3PO_4 0,1 N dans $HClO_4$	29	52
H_3PO_4 0,3 N dans $HClO_4$	27	48

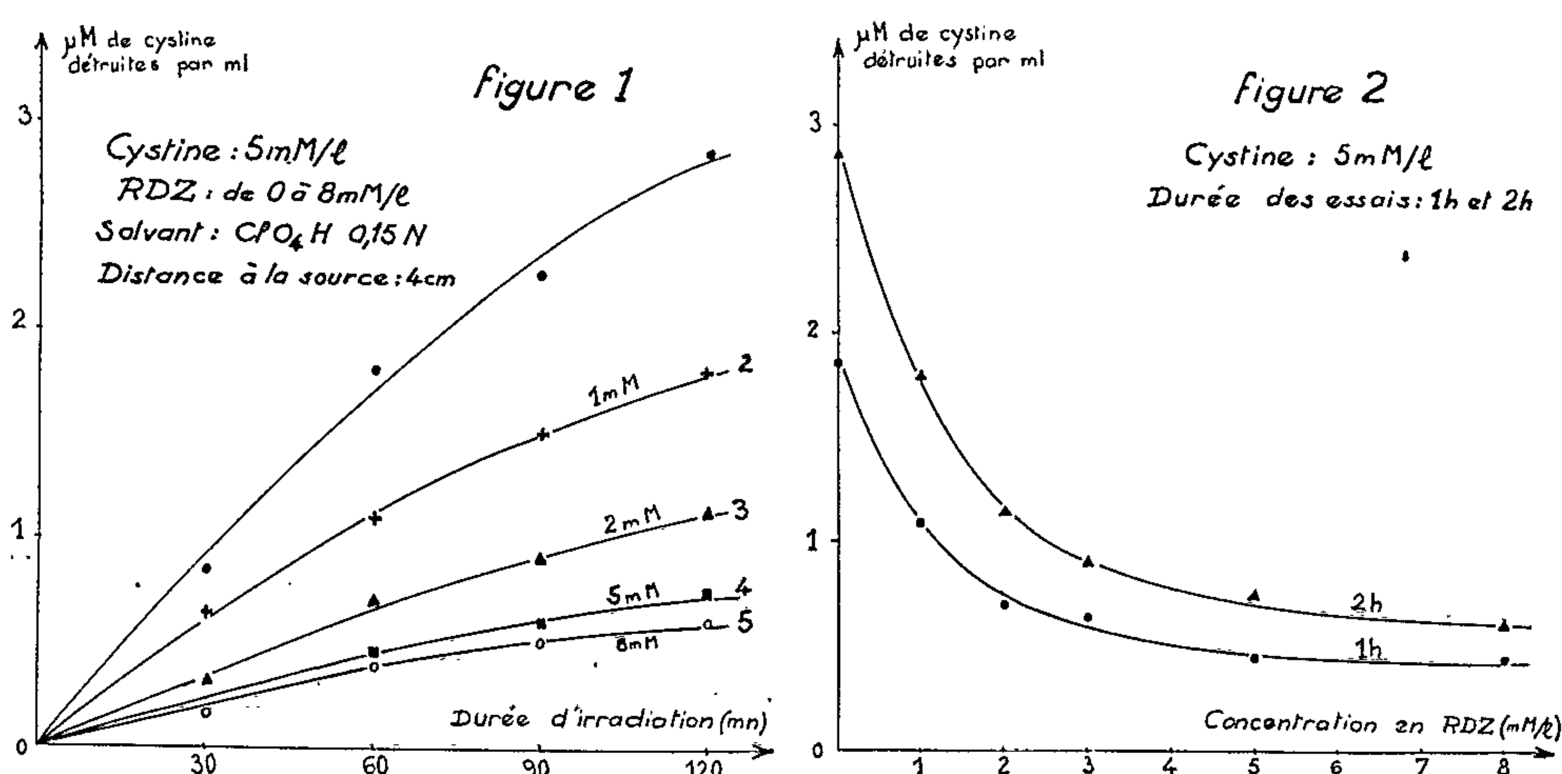
La concentration initiale en cystine est égale à 5.10^{-3} M; pour chaque essai on introduit 10 ml de solution de cystine dans une capsule de porcelaine blanche de 6 cm de diamètre placée au-dessous de la source et à 4 cm de celle-ci. Comme source de rayons ultraviolets j'ai utilisé une lampe germicide à vapeur de mercure de 30 W, 26 mm de diamètre et 90 cm de long, dont la radiation la plus intense est située à 2 537 Å.

La très faible solubilité de la cystine m'a conduit à effectuer cette étude en milieu acide fort. J'ai éprouvé l'influence de la nature de l'anion sur la dégradation de la cystine. Le tableau I rend compte du pourcentage de cystine dégradée après une heure et deux heures d'irradiation dans les divers acides retenus.

C'est dans l'acide perchlorique que la cystine est le plus sensible à l'effet des rayons ultraviolets, l'addition d'acide phosphorique semble exercer une légère protection. C'est dans l'acide chlorhydrique que la destruction de la cystine

est la moins poussée. Cette étude a été poursuivie dans l'acide perchlorique 0,15 N. Les solutions de cystine (5 mM/l) ont été irradiées pendant deux heures, les dosages étant effectués toutes les 30 mn. J'ai étudié différentes concentrations en acide rhodizonique, entre 0 et 8 mM/l.

La figure 1 représente le nombre de micromoles de cystine détruites par millilitre de solution, en fonction de la durée d'irradiation. La courbe 1 a trait à la cystine seule, les courbes 2 à 5 à la cystine en présence de concentrations croissantes en acide rhodizonique.



La figure 2 représente le nombre de micromoles de cystine détruites en fonction de la teneur de la solution en acide rhodizonique, respectivement après une heure et deux heures d'irradiation.

L'acide rhodizonique semble donc assurer une protection assez efficace de la liaison disulfure de la cystine; ainsi, à la concentration de 3 mM/l la quantité de cystine dégradée après 2 h d'irradiation est égale à 0,9 µM contre 2,8 µM en l'absence d'acide rhodizonique, soit un rapport de 1/3 environ.

Le tableau II donne le détail du pourcentage de cystine dégradée en cystéine et du pourcentage de cystine ayant subi une dégradation plus poussée, pour chaque valeur de la concentration en acide rhodizonique.

TABLEAU II.

Concentration en acide rhodizonique (mM/l).	Cystine disparue (%).	Cystine transformée en cystéine (%).	Cystine ayant subi une dégradation poussée (%).
0	57	33	24
1	36	18	18
2	23	13	10
3	18	9	9
5	15	7	8
8	12	4	8

Ces résultats montrent que la quantité de cystine disparue varie parallèlement à la quantité de cystéine présente dans la solution. Ceci est en faveur d'une réoxydation de la cystéine en cystine sous l'action du rhodizonate, ce qui expliquerait l'effet protecteur observé.

Néanmoins il convient de ne pas écarter l'hypothèse d'une protection due à l'absorption des rayons ultraviolets par l'acide rhodizonique; mais dans ce cas, on devrait observer un effet protecteur proportionnel à la concentration, au moins pour les premières valeurs étudiées, ce qui n'est pas le cas. Le spectre d'absorption de l'acide rhodizonique présente deux optimums dans l'utraviolet, respectivement à 3 400 Å et vers 2 350 Å. Le spectre de l'ion rhodizonate est très différent de celui de l'acide rhodizonique et ne présente aucune absorption notable dans l'ultraviolet. Il semble donc qu'une étude dans la zone basique des pH puisse lever cette indétermination et préciser le mécanisme exact de la protection due à l'acide rhodizonique.

(1) K. SCHOKEN, *Science*, 116, 1952, p. 544.
(2) J. L. SERIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 158.
(3) I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.

(Laboratoire de Physiologie végétale, 3e *cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les nucléotides libres des aortes des bovidés adultes et âgés.* Note (*) de Mme **Éliane Kempf** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

On met en évidence au cours du vieillissement un appauvrissement du tissu aortique en nucléosides polyphosphates, nucléotides adényliques et uridines coenzymes. La perturbation de la biosynthèse des mucopolysaccharides et des protéines qui en résulte peut expliquer à la fois certains aspects des lésions athéromateuses et la corrélation entre le vieillissement et la fréquence de l'athérosclérose.

Au cours de recherches antérieures (1), nous avons étudié la répartition des nucléotides libres dans les aortes de bovidés adultes et comparé le taux des nucléotides adényliques et uridyliques chez des bovidés très jeunes et âgés (2). Nous avons constaté depuis que les très jeunes animaux gardaient un certain degré d'adaptation de leur métabolisme à l'anoxie de la vie fœtale. Par ailleurs, une tendance à l'accroissement du taux de la glycolyse dans les tissus artériels d'animaux âgés a été mise en évidence (3). Aussi était-il intéressant de rechercher si en ce qui concerne les nucléotides liés au métabolisme énergétique, les différences sont plus accusées entre les animaux adultes et âgés qu'entre ces derniers et les sujets très jeunes.

Nos essais ont porté sur des aortes de bovidés adultes (2 ans) et âgés (11-12 ans) prélevées à l'abattoir rapidement après le sacrifice et traitées selon les techniques indiquées ailleurs en vue de l'analyse chromatographique des nucléotides libres de l'intima et de la média (1). Nous avons procédé à une chromatographie sur colonne Dowex 1 × 8 selon la méthode de W. E. Cohn (4) modifiée par H. Schmitz et coll. (5) et adaptée par J. Klethi et P. Mandel (6). Les fractions ainsi isolées ont été soumises à une rechromatographie sur papier Whatman n° 3 avec l'emploi des solvants suivants : solvant 1 (*n*-propanol-ammoniaque concentré-eau, 60 : 30 : 10 en volume) pour l'identification des bases; solvant 2 (acide acétique 0,02 N dans l'éthanol à 60 %) et solvant 3 (tampon Tris-HCl 0,25 N (15) à pH 8 dans l'éthanol à 50 %) en chromatographie bidimensionnelle selon la technique de E. P. Kennedy (7) pour la mise en évidence de CDP-choline et CDP-éthanolamine; solvant 4 (phénol-eau 63 : 35) et solvant 5 (*n*-butanol-acide acétique-eau 52 : 13 : 35) selon la technique de J. C. Su et W. Z. Hassid (8) pour la recherche du GDP-galactose et GDP-mannose; solvant 6 de A. C. Paladini et L. F. Leloir (9) (alcool 95°-acétate d'ammonium 1 M à pH 7,5 75 : 30 en volume) pour la séparation des UDP-coenzymes, UDP-N-acétyl-glucosamine, UDP-galactose et UDP-glucose; solvant 7 (acétate d'éthyle-pyridine-eau 20 : 10 : 20 en volume) pour la mise en évidence des oses des UDP-coenzymes. L'existence de N-acétyl-glucosamine a été confirmée par la méthode d'Aminoff et coll. (10) modifiée par Leloir et coll. (11).

Les compléments d'identification des divers constituants et leur détermination quantitative ont été effectués selon les méthodes exposées ailleurs [1] mettant en œuvre l'absorption dans l'ultraviolet à 2 600 et 2 750 Å, les dosages de phosphore selon P. S. Chen, T. Y. Toribara et H. Warner [12] et de ribose selon la technique de Bial modifiée par W. Mejbaum [13].

Les résultats des dosages sont résumés dans le tableau ci-contre.

Répartition des nucléotides libres dans les aortes des bovidés.

(Résultats exprimés en micromolécules pour 100 g de poids frais.)

Nucléotides.	Bovidés adultes.	Bovidés âgés.
AMP	44,30 ± 5,18	21,83 ± 3,03
ADP	10,12 ± 0,64	6,44 ± 1,14
ATP	1,37 ± 0,32	0,56 ± 0,06
Nucléotides adényliques	55,85 ± 7,08	28,83 ± 2,38
GMP	4,98 ± 0,57	2,97 ± 0,25
GDP-galactose	1,03 ± 0,21	0,87 ± 0,11
GDP-mannose	0,81 ± 0,12	0,46 ± 0,09
UMP	5,44 ± 0,22	3,09 ± 0,11
UDP	1,04 ± 0,31	0,43 ± 0,05
UDP-coenzymes	6,05 ± 0,19	4,31 ± 0,45
CMP	6,22 ± 0,58	3,63 ± 0,24
CDP-coenzymes	4,26 ± 0,85	3,61 ± 0,26
DPN	1,88 ± 0,35	1,30 ± 0,19
IMP	1,08 ± 0,15	0,60 ± 0,03
X	3,19 ± 0,74	4,96 ± 0,38

Il ressort de l'examen de ce tableau que la plupart des nucléotides libres du tissu aortique diminue d'une façon significative avec l'âge. C'est le cas de l'AMP, de l'ADP, de l'ATP, du GMP, de GDP-mannose, de l'UMP, de l'UDP, des UDP-coenzymes, du CMP et de l'IMP. Il convient d'insister sur la réduction de l'ATP qui témoigne d'un abaissement des réserves d'énergie. On peut évidemment se demander dans quelle mesure le délai que nécessite le prélèvement des aortes entraîne une hydrolyse partielle de l'ATP. Mais ce phénomène joue aussi bien pour les aortes d'animaux adultes et âgés. De plus, chez ces derniers, la quantité totale de nucléotides adényliques est notablement réduite. Ceci signifie que même dans les conditions d'oxydation optimales, les quantités d'ATP présentes seront inférieures chez les animaux âgés. La diminution au cours du vieillissement des nucléotides adényliques et en particulier de l'ATP permet de prévoir une perturbation dans la biosynthèse des protéines au niveau du tissu artériel. On connaît en effet le rôle de l'ATP comme activateur des acides aminés, précurseur de l'ARN et agent de transphosphorylation dans la biosynthèse d'autres nucléosides triphosphates intervenant également dans la biosynthèse de l'ARN. La réduction des UDP-coenzymes peut être considérée comme indice du trouble dans la synthèse

des mucopolysaccharides. A l'opposé il est intéressant de noter l'absence d'une différence significative en ce qui concerne les CDP-coenzymes qui participent à la production des lipides et en particulier des phosphatides.

Ainsi nous retrouvons pour le tissu aortique des phénomènes semblables à ceux mis en évidence au niveau du cristallin, à savoir une réduction avec l'âge de nucléosides polyphosphates riches en énergie et de nucléotides coenzymes. Comme nous l'avons déjà indiqué ([14]), on peut admettre que les artères et le cristallin caractérisés par un vieillissement relativement précoce y sont prédisposés à la suite de leur mode particulier d'utilisation du glucose avec une prédominance considérable de la voie glycolytique fournissant peu d'énergie. Dans le cas du tissu aortique, la perturbation simultanée de la biosynthèse des mucopolysaccharides et des protéines et parmi elles du collagène crée une dysharmonie dans la formation de ces deux espèces de macromolécules associées *in vivo*. On peut donc envisager l'apparition de groupements acides libres des chondroïtines sulfates dont on connaît l'affinité pour les lipoprotéines. Une liaison peut ainsi être établie entre le caractère particulier du métabolisme énergétique du tissu aortique qui conduit à un vieillissement précoce avec appauvrissement des réserves en énergie et certaines lésions de l'athérome. On pourrait également expliquer de cette façon, du moins pour une part, la corrélation entre l'athérome et le vieillissement.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

([1]) P. MANDEL et E. KEMPF, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 184.
([2]) E. KEMPF, R. FONTAINE et P. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
([3]) P. MANDEL, *IVe Congrès international d'Angéiologie*, Prague, 1961.
([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1471.
([5]) H. SCHMITZ, R. B. HURLBERT, A. F. BRUMM et V. R. POTTER, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.
([6]) *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 642.
([7]) *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 285.
([8]) *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 36.
([9]) *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 426.
([10]) D. AMINOFF, W. T. G. MORGAN et W. M. WATKINS, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 379.
([11]) J. L. REISSIG, J. L. STROMENGER et L. F. LELOIR, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 959.
([12]) *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1756.
([13]) W. MEJBAUM, *Z. Physiol. Chem.*, 258, 1939, p. 117.
([14]) P. MANDEL, V. PANTESCO et J. VIAUD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2062.
([15]) Tris : tri (hydroxy) méthylaminométhane; CDP : cytidine diphosphate; GDP : guanodine diphosphate; UDP : uridine diphosphate; ADP : adénosine diphosphate; *x* MP, *x* TP : *x* monophosphate et *x* triphosphate; ARN : acide ribonucléique.

(*Laboratoire Leriche du Centre de Recherches chirurgicales Poincaré et Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

PHARMACOLOGIE. — *Effets tenseurs du métavanadate d'ammonium chez le Chien soumis à l'action d'un sympathicolytique et influence de ce sel sur l'hypotension que l'adrénaline provoque alors normalement chez cet animal.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souège.

D. E. Jackson [1] a montré que, chez le Chien éthérisé, les injections de vanadate de sodium, qui élèvent normalement la pression artérielle, la haussent encore — un peu plus faiblement et plus lentement, il est vrai — après que l'animal a été soumis à l'action adrénalinolytique de l'ergotoxine.

Parce qu'elle est dépourvue de la forte activité constrictive que l'ergotoxine exerce sur la musculature vasculaire, la yohimbine — dont nous avons découvert dès 1925 le pouvoir sympathicolytique — convient mieux que cet alcaloïde de l'Ergot, à la détermination du mécanisme de l'action vasoconstrictive du vanadium.

Nos expériences nous ont montré que, chez l'animal qui a été soumis à l'action de 2 mg de désoxyyohimbine par kilogramme, une dose forte d'adrénaline (0,02 mg) produit une hypotension très marquée (52 mm Hg), qui l'est encore davantage (84 mm Hg), après qu'on a pratiqué une deuxième injection — celle-ci de 4 mg/kg — de ce dérivé yohimbinique.

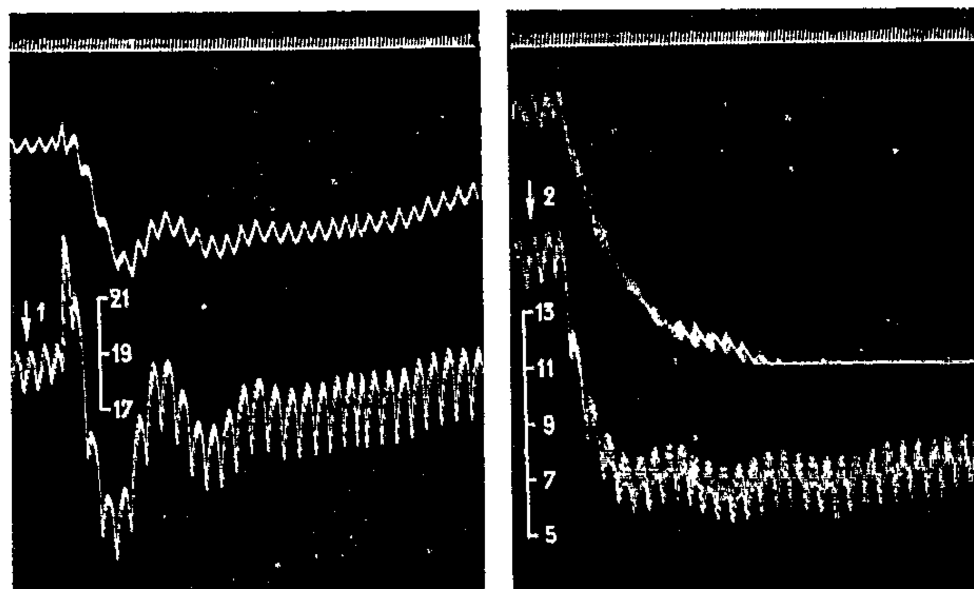


Fig. 1. — Chien de 12 kg, anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle, et ayant reçu 24 mg de désoxyyohimbine. — 1; temps en secondes; 2, oncogramme; 3, tensiogramme carotidien. En 1 et 2, injection dans la saphéne de 0,02 mg, de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst. Entre 1 et 2, l'animal a reçu 48 mg de désoxyohimbine. Tracé réduit de 1000/450.

Injecté alors que les doses fortes d'adrénaline sont ainsi devenues fortement hypotensives, le métavanadate d'ammonium a élevé la pression artérielle de 22 mm Hg quand on l'a employé à la dose de 0,25 mg/kg de 37 mm Hg quand on l'a fait agir à celle de 0,50 mg/kg.

Le volume du rein qui était nettement diminué par la première de ces doses de métavanadate l'a été très fortement par la seconde.

Quand l'animal se fut ainsi trouvé sous l'influence de ces doses faibles de métavanadate, l'hypotension produite par l'adrénaline fut plus forte qu'auparavant, puisqu'elle atteignit 99 au lieu de 84 mm Hg.

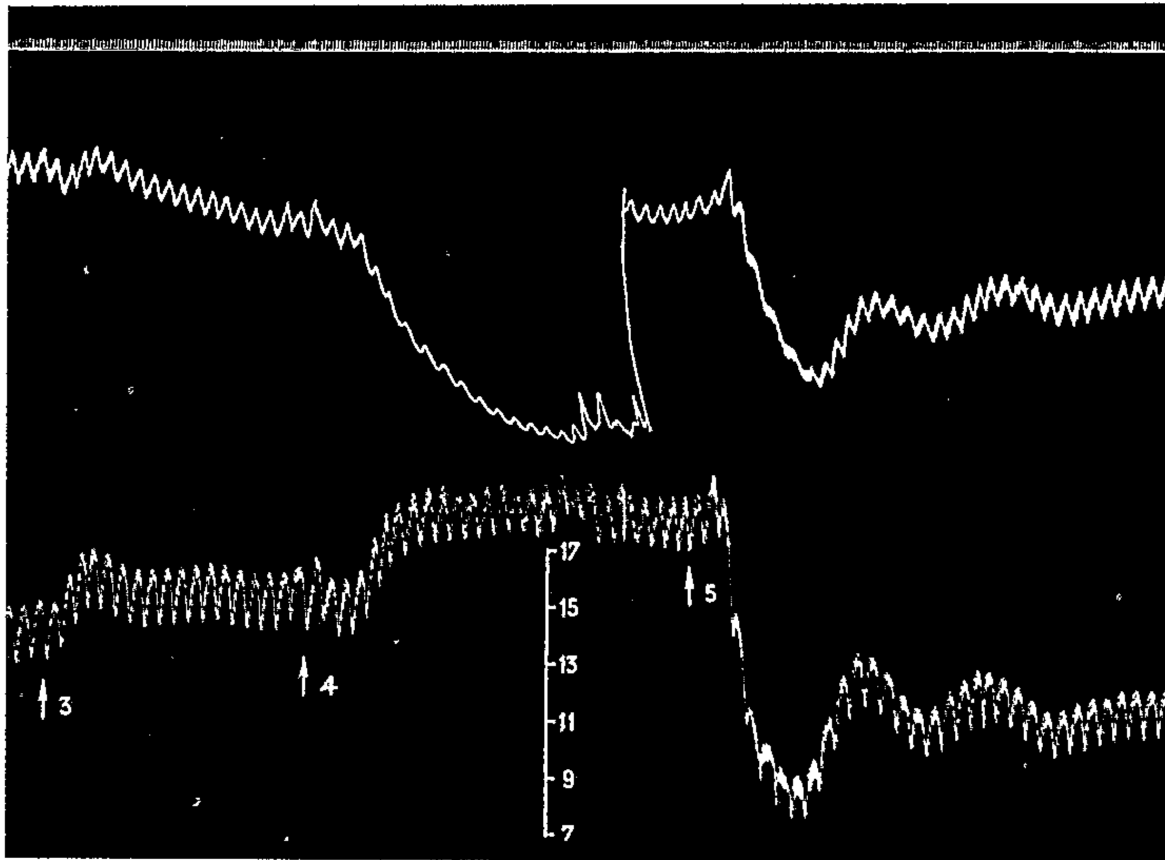


Fig. 2. — Suite de la figure 1. Injection en 3 de 3 mg; en 4 de 6 mg, de métavanadate d'ammonium; en 5 de 0,02 mg de bitartrate d'adrénaline.

Mais, quand on eut fait agir une dose plus forte de métavanadate (soit 1,50 mg/kg) qui éleva la pression artérielle de 62 mm Hg, l'adrénaline ne produisit plus qu'une hypotension très réduite qui ne dépassa pas 26 mm Hg.

Enfin, lorsque l'animal eut reçu une quatrième injection — celle-ci encore de 1,5 mg de métavanadate par kilogramme — qui éleva la pression

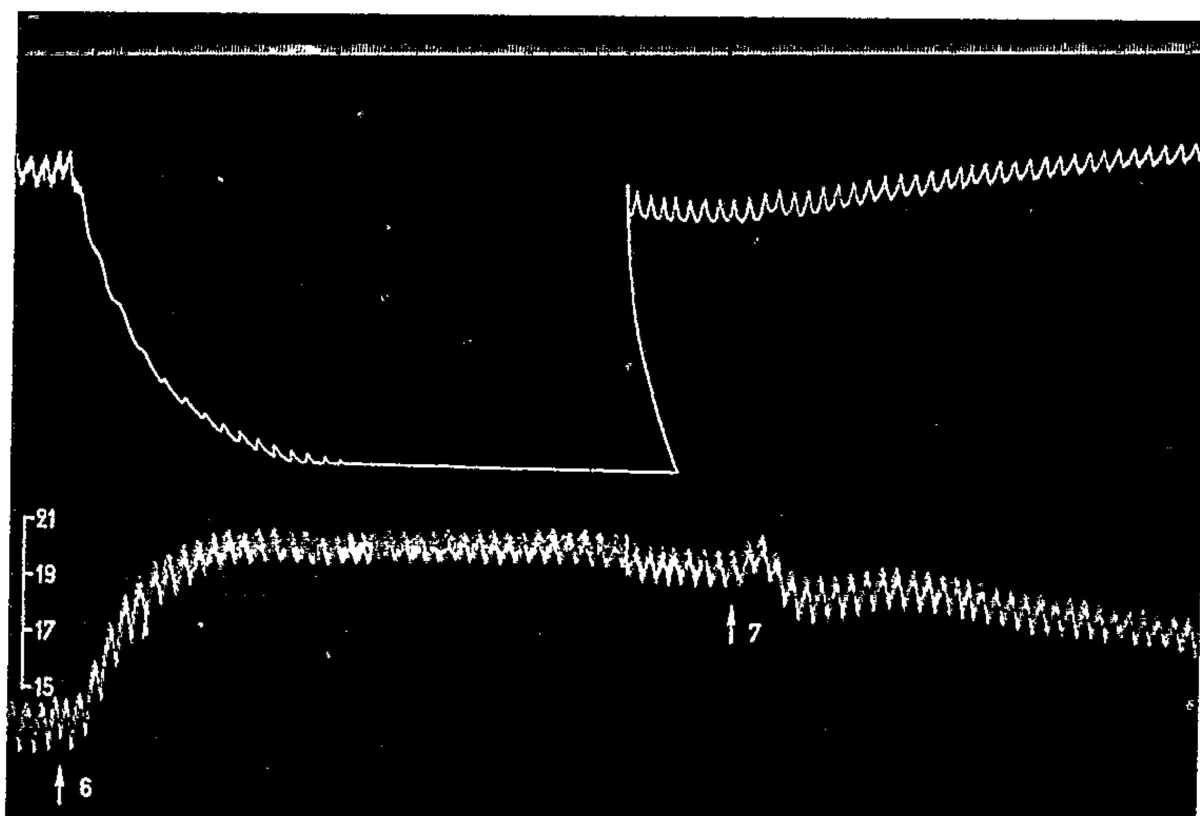


Fig. 3. — Suite de la figure 2. Injections en 6 de 18 mg de métavanadate d'ammodium; en 7 de 0,02 mg de bitartrate d'adrénaline.

artérielle de 70 mm Hg, l'adrénaline, à la même dose qu'auparavant, n'entraîna plus qu'une faible hypertension élevant la pression artérielle de 215 à 227, soit de 12 mm Hg. Une injection d'une dose plus forte d'adrénaline (0,15 mg) ne fut suivie après une faible hypertension initiale (17 mm Hg), que d'une hypotension peu marquée (7 mm Hg). Finalement l'injection d'une dose considérable d'adrénaline (0,50 mg) abaissa la pression artérielle de 41 mm Hg.

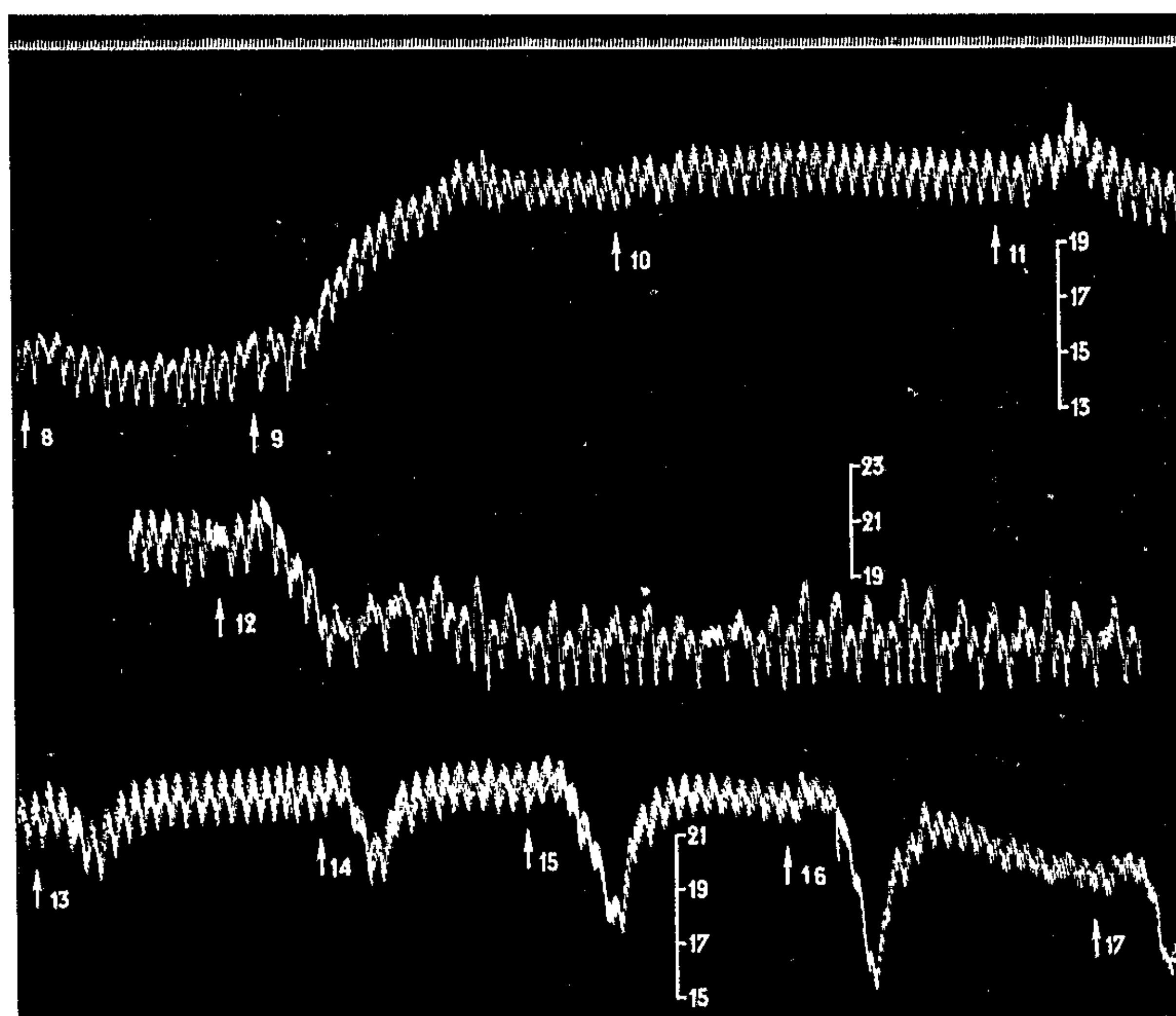


Fig. 4. — Suite de la figure 3. Injections en 8 et en 10 de 0,02 mg; en 11, de 0,15 mg; en 12 de 0,50 mg de bitartrate d'adrénaline; en 9, de 18 mm; en 13, de 18; en 14, de 18; en 15, en 16 et en 17, de 36 mg de métavanadate d'ammonium.

Il convient de noter qu'à partir de ce moment, les injections successives de métavanadate entraînèrent toutes une chute passagère de la pression.

Il a été ainsi démontré que, comme l'ergotoxine, le chlorure de baryum et l'hypophysine, le métavanadate agit essentiellement sur la musculatrice vasculaire. Il est également prouvé que l'adrénaline produit une hypotension plus forte quand le tonus de la musculature vasculaire n'a été que faiblement augmenté par le métavanadate mais devient incapable de la provoquer, à la même dose, quand ce tonus a été fortement accru; il faut alors une dose d'adrénaline beaucoup plus forte pour vaincre cette contracture de la musculature vasculaire.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) D. E. Jackson, *J. Pharmacol. exp. therap.*, 4, 1912, p. 16-19.

PHARMACODYNAMIE. — *Propriétés antiinflammatoires de quelques dérivés de la diamidine étudiées sur l'œdème de la patte du Rat.* Note (*) de MM. **Yves Cohen** et **Francis Boismare** présentée par M. René Fabre.

L'injection dans les loges aponévrotiques de la patte postérieure du Rat de diverses suspensions ou solutions (kaolin, dextran, ovalbumine, serotonine, histamine) provoquent un œdème. Plusieurs diamidines, dont la plus efficace est la pentamidine, réduisent l'œdème au dextran qui paraît du même type que l'œdème à la sérotonine.

Les effets inflammatoires de l'injection de solutions de macromolécules ou de suspensions colloïdales dans les loges aponévrotiques de la patte postérieure du Rat ont été attribuées [(1) à (7)] à une libération locale de sérotonine ou d'histamine. Nous avons cherché à analyser les mécanismes de déclenchement de cet œdème. Pour cela, il nous a paru utile de perturber le métabolisme normal des amines biogènes par l'administration générale d'inhibiteurs de la mono ou de la diamone-oxydase et de suivre l'évolution de l'œdème par mesure du volume de la patte du Rat.

Au préalable, nous avons vérifié que l'injection dans la patte du Rat de 0,1 ml d'une suspension de kaolin à 10 %, de solutions d'histamine (dichlorhydrate) à 500 µg/ml, de sérotonine (sulfate double de créatinine et d'hydroxy-5 tryptamine) à 50 µg/ml, d'ovalbumine à 1 et 15 %, de dextran à 6 %, provoquait l'apparition plus ou moins intense et durable de l'œdème.

Parmi les inhibiteurs des aminoxydases étudiés, aminoguanidine, iproniazide, stilbamidine (8), cette dernière, seule, inhibe partiellement l'œdème provoqué par la solution de dextran. En conséquence, nous avons systématiquement essayé sur ce dernier test les effets de la propamidine, de la dibromopropamidine, de la pentamidine et de l'hexamidine (9).

Technique. — Des rats mâles de 100 g reçoivent dans la voûte plantaire de la patte postérieure une injection de 0,1 ml d'une solution à 6 % de dextran. Les animaux sont groupés en deux lots : un premier lot de six rats constitue le groupe témoin, un deuxième lot de 12 animaux reçoit par voie intrapéritonéale, 30 mn avant la solution de dextran, 40 mg/kg du dérivé de la diamidine en solution dans 0,2 ml de soluté de chlorure de sodium à 9 ‰.

Le volume de la patte est mesuré par pléthysmographie, à l'aide d'un appareil décrit par Chevillard et Giono (10). Cette mesure est pratiquée avant l'injection de dextran, 30 et 60 mn après. Les expériences sont répétées, avec le même dérivé de la diamidine, sur plusieurs lots d'animaux de façon à avoir un nombre significatif de résultats.

Résultats. — Dans le tableau I sont groupés les données de l'expérience (nombre d'animaux témoins, nombre d'animaux traités) les résultats obtenus (augmentation du volume de la patte en pour-cent du volume

initial, réduction d'œdème en pour-cent de l'œdème des témoins). L'œdème provoqué par le dextran atteint son maximum en 30 mn et régresse ensuite. Seule est indiquée la moyenne d'augmentation du volume en 30 mn, accompagnée de l'écart type $\sigma = \sqrt{d^2/n - 1}$.

La réduction d'œdème est de 13,5 % pour la dibromopropamidine, 23 % pour la stilbamidine, 28 % pour l'hexamidine, 43 % pour la propamidine et 48 % pour la pentamidine. Cette dernière présente donc l'effet inhibiteur le plus prononcé.

TABLEAU I.

Effet de diverses diamidines sur le développement de l'œdème de la patte du Rat provoqué par l'injection de 0,1 ml *d'une solution de dextran à* 6 %.

Nature et dose de diamidine.	Rats témoins. Nombre d'animaux.	Rats témoins. Augmentation du volume de la patte à la 30ᵉ minute.	Rats traités. Nombre d'animaux.	Rats traités. Augmentation du volume de la patte à la 30ᵉ minute.	Réduction d'œdème (%).
Dibromopropamidine (40 mg/kg)...	10	85,6 ± 3	21	74 ± 4	13,5
Stilbamidine (40 mg/kg)..........	12	87,4 ± 6	20	67,3 ± 8	23
Hexamidine (40 mg/kg)...........	12	76 ± 5	23	54,8 ± 7	28
Propamidine (40 mg/kg)..........	10	98 ± 6	20	56 ± 7	43
Pentamidine (40 mg/kg)..........	22	97 ± 7	55	50 ± 9	48

TABLEAU II.

Effet de la pentamidine (40 mg/kg) *sur le développement de l'œdème de la patte du Rat provoqué par l'injection de* 0,1 ml *de divers agents inflammatoires.*

Nature et dose de l'agent inflammatoire.	Rats témoins. Nombre d'animaux.	Rats témoins. Augmentation du volume de la patte à la 30ᵉ minute.	Rats témoins. Augmentation du volume de la patte à la 60ᵉ minute.	Rats traités. Nombre d'animaux.	Rats traités. Augmentation du volume de la patte à la 30ᵉ minute.	Rats traités. Augmentation du volume de la patte à la 60ᵉ minute.	Réduction d'œdème en pour-cent à la 30ᵉ minute.
Histamine (500 μg/ml)...	12	24,5 ± 5	16,3 ± 6	29	24,1 ± 5	16,4 ± 5	0
Sérotonine (50 μg/ml)...	15	74 ± 8	59 ± 7	30	43 ± 9	40 ± 9	42
Ovalbumine (1 %)......	12	32 ± 5	33,5 ± 5	20	19 ± 6	20 ± 6	41
Ovalbumine (15 %).....	39	66 ± 10	56 ± 10	67	46 ± 10	42 ± 10	28

Nature et dose de l'agent inflammatoire.	Rats témoins. Nombre d'animaux.	2 h.	4 h.	6 h.	Rats traités. Nombre d'animaux.	2 h.	4 h.	6 h.	Réduction 2 h.
Kaolin (10 %).........	34	30 ± 7	42 ± 10	40 ± 10	76	13 ± 5	22 ± 8	30 ± 11	57

Discussion. — La pentamidine réduit l'œdème provoqué par l'injection dans la patte, de dextran. Il en est de même pour les œdèmes au kaolin (57 % de réduction à la deuxième heure), à l'ovalbumine (41 % de réduction à la trentième minute), et à la sérotonine (42 % de réduction à la trentième minute). Par contre, la pentamidine est sans effet sur l'œdème à l'histamine. Il est permis de penser que les œdèmes au dextran, au kaolin et à l'ovalbumine sont du même type que l'œdème à la sérotonine chez le Rat par opposition à l'œdème à l'histamine (tableau II).

Conclusion. — L'œdème de la patte du Rat, provoqué par l'injection locale, dans les loges aponévrotiques, d'une solution de macromolécules (dextran) est réduit par administration intrapéritonéale préalable de diverses diamidines dont la plus active est la pentamidine. Celle-ci réduit, de plus, l'œdème dû à l'oyalbumine, au kaolin, à la sérotonine, mais non l'œdème à l'histamine.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) F. C. Mac Intosh et W. D. M. Paton, *J. Physiol. London*, 109, 1949, p. 190 à 219.
(2) A. B. Woorhees, H. J. Baker et E. J. Pulaski, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 254.
(3) B. N. Halpern et M. Briot, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1552.
(4) L. Binet et D. Quivy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1153.
(5) B. N. Halpern, P. Liacopoulos et M. Liacopoulos-Briot, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 119, 1959, p. 56 à 101.
(6) H. Van Cauwenberge, C. Lapiere, F. Halkin et J. Lecomte, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 514.
(7) H. Van Cauwenberge, C. Lapiere, J. Lecomte et F. Halkin, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 189.
(8) S. E. Lindell et H. Westling, *Acta Physiol. Scand.*, 32, 1954, p. 230 à 237.
(9) La Direction scientifique des Usines chimiques Rhône-Poulenc a aimablement mis à notre disposition ces diamidines.
(10) Communication personnelle de MM. Chevillard et Giono.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie de l'École Nationale de Médecine et de Pharmacie de Rouen*).

VIROLOGIE. — *Atténuation de la virulence du virus de l'encéphalomyocardite de la Souris par culture à basse température. Influence de l'hypo- et de l'hyperthermie sur l'évolution de la maladie expérimentale* ([1]). Note de

Mme **Yvonne Pérol-Vauchez**, M. **Paul Tournier** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La souche sauvage du virus de l'encéphalomyocardite est hautement virulente. Par passages répétés à 25°C, des souches de moindre virulence ont été obtenues, d'autant moins virulentes que le nombre de passages est plus élevé. L'évolution de la maladie expérimentale de la Souris est aggravée par l'hypothermie, atténuée par l'hyperthermie.

La culture du poliovirus à température basse permet de sélectionner des mutants qui diffèrent du type originel par les caractères suivants : psychrosensibilité du développement viral diminuée, thermosensibilité du développement viral accrue, neurovirulence abaissée. En outre, la sévérité de l'infection expérimentale est augmentée par l'hypothermie provoquée, et diminuée par l'hyperthermie. Les divers aspects du problème de l'effet de la température sur le développement viral et sur l'évolution de l'infection ont fait l'objet de mises au point récentes ([2]). Il était intéressant de savoir si les conclusions tirées essentiellement de l'étude du poliovirus s'appliquent à d'autres cas. Le virus de l'encéphalomyocardite (EMC) présente les avantages suivants : 1° il est facile de le cultiver sur cellules humaines malignes (KB ou HeLa), sur cellules de rein de singe, sur cellules d'embryon de souris et sur cellule L; 2° il est facile d'en titrer [technique de Colter ([3]) légèrement modifiée] les unités formatrices de plages ou UFP; 3° le virus est hautement pathogène pour la Souris : introduit par voie intracérébrale, intrapéritonéale ou sous-cutanée, il provoque une encéphalomyélite et une myocardite qui entraînent la mort en moins de 10 jours, généralement en 4 à 7 jours. La virulence de la souche sauvage, que nous devons à l'obligeance de J. H. Huppert, et celle de mutants sélectionnés par passages répétés sur cellules KB maintenues à températures basses ont été étudiées comparativement. On a pris pour mesure de la virulence le nombre de virions nécessaire pour tuer 50 % des souris (DL_{50}). La DL_{50} a été déterminée sur des souris Swiss de 15 à 20 g injectées par voie sous-cutanée : 25 souris étaient inoculées dans une première série, 25 autres dans une seconde. L'influence de l'hypothermie et de l'hyperthermie sur l'évolution de la maladie expérimentale a été également recherchée.

La température moyenne des souris maintenues à 20° est de 38°, celle des animaux placés à 35° est de 39°,5, celle des animaux placés (isolés) à 4° est de 36°,5 (température rectale prise au « thermistor »).

A. *Souche sauvage.* — L'injection de 0,1 ml d'une suspension contenant 10 virions/ml entraîne la mort de 60 % des souris. C'est la proportion qu'on doit obtenir d'après la loi de Poisson si une seule particule est létale.

On ne peut donc dans ce cas parler de DL_{50}; on peut parler seulement de dose létale minimale.

Les premiers signes de la maladie apparaissent le 3e jour qui suit l'inoculation du virus. Cette maladie se traduit par une monoplégie le plus souvent postérieure ou une paraplégie, une atrophie musculaire marquée avec voussure dorsale. La mort, précédée parfois d'une intense cyanose, est brutale; elle survient en général le lendemain de l'apparition des paralysies.

Il faut noter que la maladie de la Souris évolue sans fièvre. Chez certains animaux paraplégiques, cependant, on peut constater une hypothermie de valeur variable. L'évolution de la maladie provoquée par l'injection de 100 virions de la souche sauvage n'est pas modifiée par l'hyperthermie provoquée. La température optimale pour le développement de la souche sauvage du virus EMC est d'ailleurs supérieure à 38°. Elle sera ultérieurement définie avec précision ainsi que celle des variants « froids ».

Virulence en fonction du nombre des passages in vitro *à 25°*
et de la température interne de la Souris.

	4°(36°,5) (*).	20°(38°) (*).	35°(39°,5) (*).
Souche sauvage............	–	1	–
VI (**)....................	15	50	160
IX (**)....................	60	1 500	3 000

(*) Le premier chiffre correspond à la température à laquelle les souris sont maintenues, le deuxième (entre parenthèses) à la température interne moyenne des animaux.
(**) Les chiffres indiquent le nombre de passages à 25°.
Les chiffres du tableau représentent la dose létale 50, sauf pour ce qui concerne la souche sauvage où le chiffre 1 correspond à la dose létale minimale.

B. *Variants « froids »*. — Le virus sauvage a subi un certain nombre de passages à 31° (1), 29° (2), puis à 27° (2) et enfin à 25° (13). La neurovirulence a été déterminée pour quelques-unes des populations obtenues à 25°. Le nombre des passages à 25° figure dans le tableau en chiffres romains. L'examen du tableau montre : 1° que les passages à 25° ont notablement atténué la virulence (DL_{50} augmentée); 2° que la virulence est d'autant plus faible que le nombre de passages à 25° est plus élevé; 3° que, pour une souche virale donnée, la DL_{50} est diminuée par l'hypothermie et augmentée par l'hyperthermie.

On est en droit de se demander si le virus se multiplie chez les souris qui survivent à l'injection d'une souche peu virulente. La réalité de cette multiplication est attestée indirectement par deux phénomènes : *a.* certaines des souris qui survivront présentent, vers le 6e ou 7e jour, une monoplégie ou une paraplégie; la paralysie tantôt régresse, tantôt s'installe définitivement; *b.* toutes les souris qui ont survécu à l'injection de la souche atténuée et maintenues à 20°, qu'elles aient ou non présenté des paralysies, sont immunes : elles résistent à l'inoculation de 100 à 1000 virions de la souche sauvage virulente alors que, soumis à la même épreuve, les témoins meurent entre le 4e et le 7e jour.

La virulence du virus de l'EMC, comme celle du poliovirus, est donc, on le voit, atténuée par culture à température basse. Comme dans le cas de nombre d'infections virales l'hypothermie accroît la sévérité de l'infection cependant que l'hyperthermie la diminue.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique et de l'Institut National d'Hygiène.

(2) A. Lwoff, *Bact. Rev.*, 23, 1959, p. 109-124; A. Lwoff, in *Poliomyelitis. Fifth International Poliomyelitis conference* (1960), Lippincott, Philadelphie, 1961, p. 13-20; A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-477, 478-489 et 490-504.

(3) K. A. O. Ellem et J. S. Colter, *Virology*, 11, 1960, p. 443-434.

(*Laboratoire central de l'Hôpital Claude-Bernard et Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.*)

IMMUNOLOGIE. — *Application des méthodes électrophorétiques et immunochimiques à l'étude des fractions antigéniques des Dermatophytes. Premiers résultats concernant* Ctenomyces mentagrophytes (= Trichophyton mentagrophytes). Note de M. **Jean Biguet**, Mlle **Suzanne Andrieu** et M. **Philippe Tran Van Ky**, présentée par M. René Fabre.

Nous rapportons les premiers résultats de l'étude comparée des fractions antigéniques des Dermatophytes par la mise en œuvre de techniques modernes (électrophorèse en gélose et en gel d'amidon, méthode d'Ouchterlony, immunoélectrophorèse) en opposant un immunsérum anti-*C. mentagrophytes* aux antigènes complexes *C. mentagrophytes, T. schoenleini, T. soudanense, M. canis* et *E. floccosum.*

Nous présentons aujourd'hui les résultats d'un travail préliminaire qui fut conduit en confrontant l'immunsérum anti-*Ctenomyces mentagrophytes* (= *Trichophyton mentagrophytes*) avec des antigènes homologues, d'une part et, d'autre part, avec les antigènes *Trichophyton schoenleini* (= *Achorion schoenleini*), *Trichophyton soudanense, Epidermophyton floccosum* et *Microsporum canis,* antigènes préparés par une extraction aqueuse des broyats cellulaires des cultures de champignons. Plusieurs lapins ont été immunisés par injection hebdomadaire sous-cutanée de 20 mg d'antigènes *C. mentagrophytes* lyophilisés et incorporés au mélange de Freund. L'électrophorèse en gélose en tampon à pH 8,65 pratiquée sur les antigènes de *C. mentagrophytes* a permis d'obtenir en 4 h 30 mn et sous un potentiel de 20 V aux extrémités des lames (75 × 25 mm) cinq fractions révélées par le vert de lissamine; deux fractions majeures (B et C) et une fraction mineure (A) occupent le versant cathodique, tandis que les fractions rapides (D et E) sont mineures. On ne décèle sur l'électrophorégramme que des traces de substances de nature lipoprotéique. Par ailleurs, seule la fraction C est intensément colorée par le réactif de Schiff après oxydation par l'acide periodique (*fig.* 1 *a*). L'électrophorèse en gel d'amidon réalisée sur les antigènes de *C. mentagrophytes* révèle neuf fractions différentes dont trois occupent la zone cathodique du diagramme (*fig.* 1 *c*). La méthode d'Ouchterlony met facilement en évidence les fractions antigéniques de *C. mentagrophytes* et celles de chaque espèce hétérologue, susceptibles d'être révélées par l'antisérum *C. mentagrophytes. C. menta-*

Tableau I.

*Fractions antigéniques révélées par l'immunsérum anti-*C mentagrophytes *appliqué contre l'antigène homologue et quatre antigènes hétérologues.*

Espèces étudiées.	Fractions antigéniques.														
C. mentagrophytes......	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T. schoenleini...........	–	2	3	4	5	–	–	–	–	10	11	–	–	14	–
M. canis...............	–	–	3	–	5	–	–	–	–	10	11	–	–	14	–
E. floccosum...........	–	–	3	–	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
T. soudanense..........	–	–	3	–	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

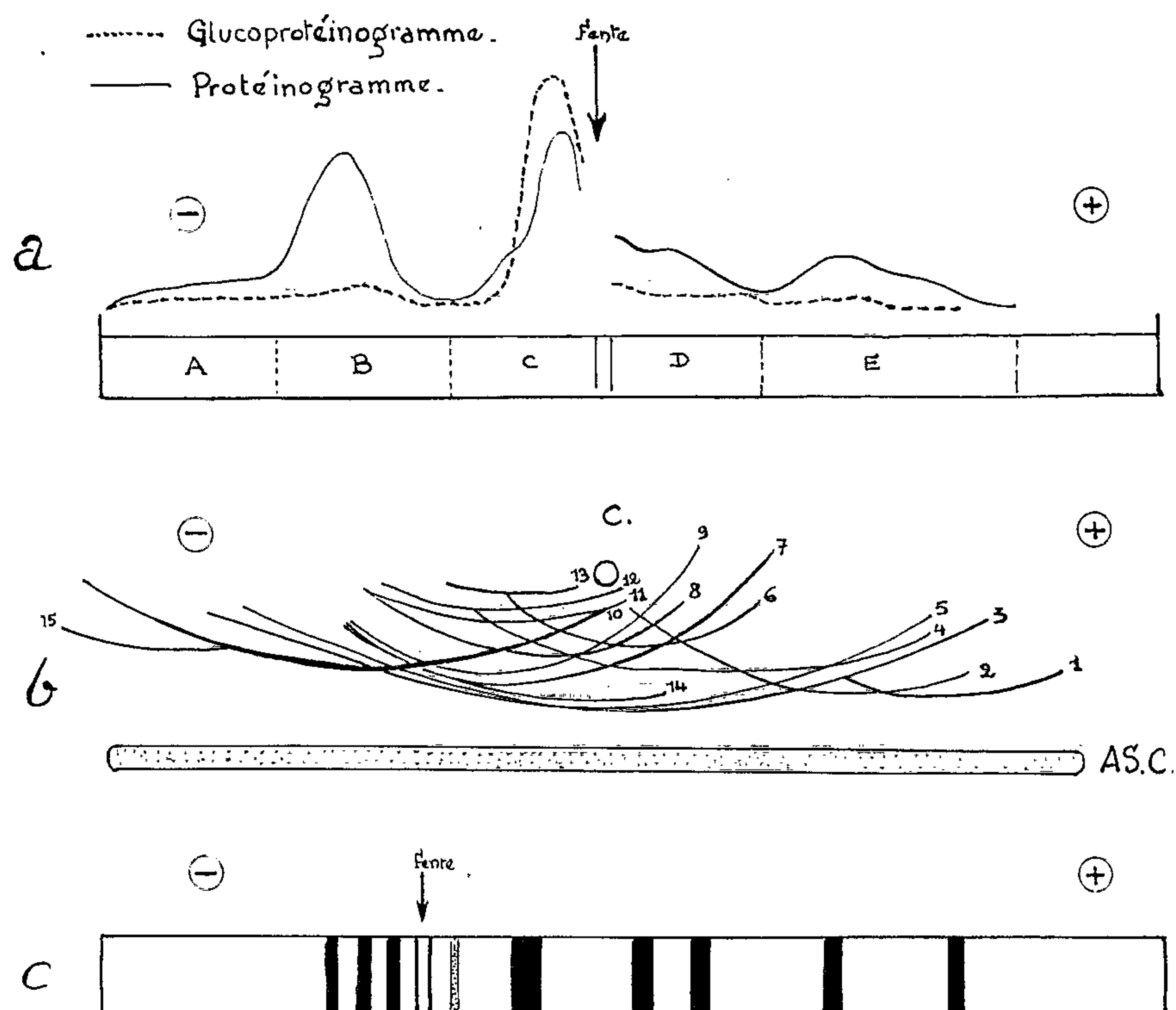


Fig. 1. — Antigène *C. mentagrophytes*.

1 *a* : Électrophorèse en gélose à pH 8,65. Protéinogramme (en trait plein); glucoprotéinogramme (en trait pointillé).

1 *b* : Immunoélectrophorèse en gélose à pH 8,65 (révélation par le sérum homologue).

1 *c* : Électrophorèse en gel d'amidon (appareil vertical, tampons discontinus).

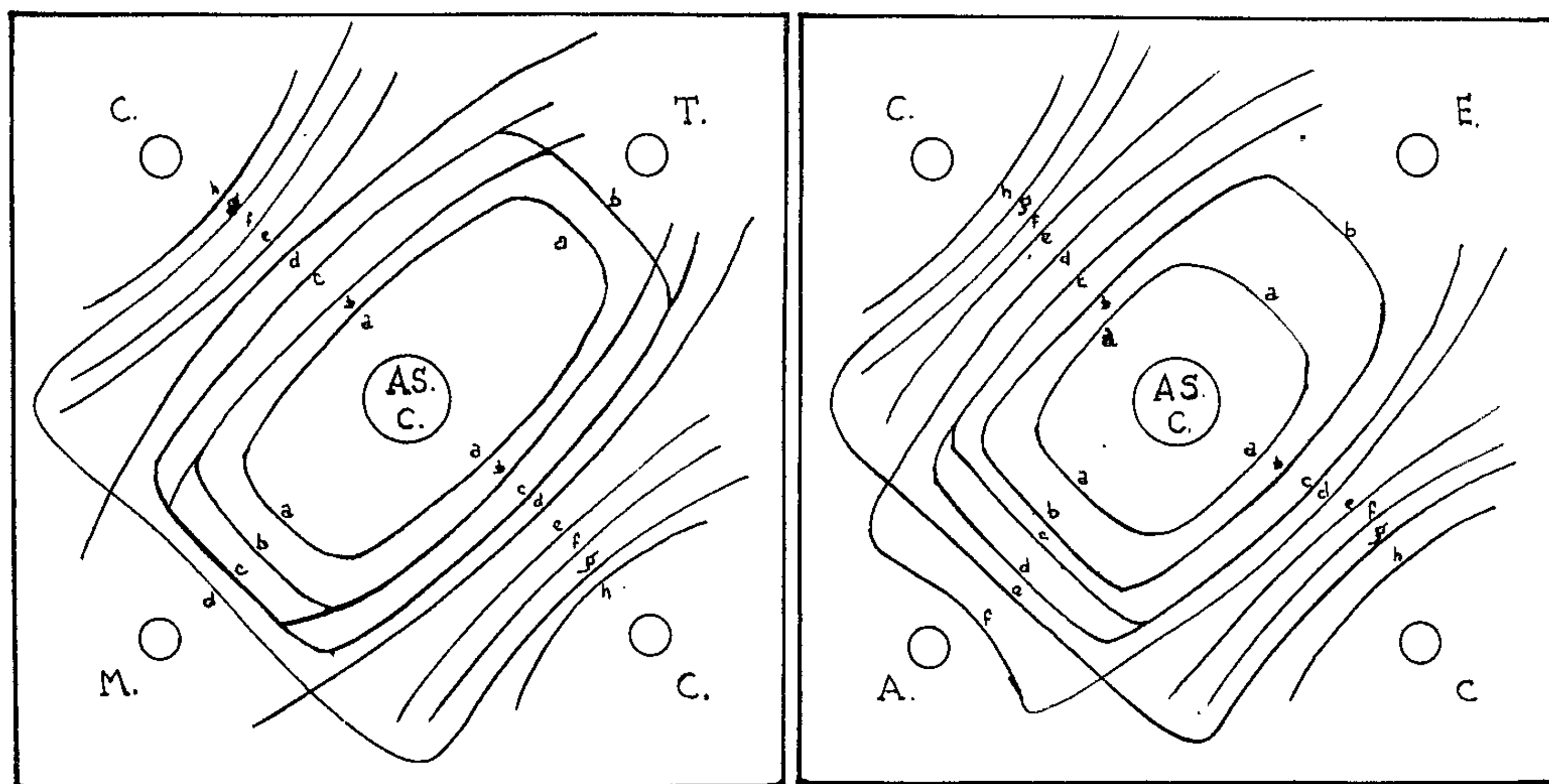


Fig. 2. — Mise en évidence à l'aide d'un immunsérum anti-*C. mentagrophytes* des fractions antigéniques de cinq espèces de dermatophytes par la méthode d'Outchterlony.

C, *C. mentagrophytes*; A, *A. schoenleini* (= *T. schoenleini*); M, *M. canis*; E, *E. floccosum*; T, *T. soudanense*; A. S. C., antisérum *C. mentagrophytes*.

grophytes montre huit fractions antigéniques Ca, Cb, Cc, Cd, Ce, Cf, Cg, Ch, *T. schoenleini* (= *A. schoenleini*) et *M. lanosum* en révèlent respectivement 6 (Aa, Ab, Ac, Ad, Ae, Af) et 4 (Ma, Mb, Mc, Md) et enfin *T. soudanense* et *E. floccosum* 2 chacune, Ta, Tb et Ea, Eb (*fig.* 2).

Les cinq espèces étudiées possèdent une fraction commune (Ca, Ma, Ta, Aa, Ea). Une fraction Cb de *C. mentagrophytes* est identique à Ab de *T. schoenleini* et à Eb de *E. floccosum*. Elle présente, en outre, une identité partielle avec Mb de *M. canis*. Pareille identité partielle est observée entre Cc, Tb et Ac. Deux autres fractions de *C. mentagrophytes* Cc et Cd sont respectivement identiques à Ad, Mc et Af. Une dernière fraction Cg de *C. mentagrophytes* est commune à Md de *M. canis* et à Ae de *T. schoenleini*. L'immunoélectrophorèse, méthode d'une haute spécificité, conduit à un dénombrement précis des fractions antigéniques : 15 fractions antigéniques numérotées de 1 à 15 (*fig.* 2) (1) sont mises en évidence, soit 7 de plus que par la méthode d'Ouchterlony. Une fraction supplémentaire est révélée dans les antigènes *T. schoenleini* et *M. canis* tandis que pour les deux dernières espèces (*T. soudanense*; *E. floccosum*), le nombre des fractions reste inchangé. La saturation des anticorps de l'antisérum *C. mentagrophytes* successivement effectuée par les antigènes lyophilisés de chaque espèce hétérologue démontre l'existence des fractions spécifiques de l'espèce. L'identité des fractions antigéniques de *C. mentagrophytes* et celles décelées dans chacune des espèces est confirmée en opposant l'immunsérum anti *C. mentagrophytes* successivement épuisé par les antigènes hétérologues aux antigènes de chaque espèce de dermatophyte étudiée. Le tableau I résume l'ensemble de nos constatations.

Conclusion. — L'électrophorèse en gélose des antigènes de *C. mentagrophytes* a permis l'appréciation de la nature chimique des fractions séparées. L'immunoélectrophorèse a conduit à un dénombrement précis des composants antigéniques de cette espèce et de quatre autres espèces révélées par l'antisérum *C. mentagrophytes*. Aucune préparation des dermatophytes étudiés ne contient la totalité des antigènes de *C. mentagrophytes*. Sur le plan antigénique *A. schoenleini* et à moindre degré *M. canis* s'avèrent dans ces conditions expérimentales les espèces les plus apparentées à *C. mentagrophytes* tandis que *E. floccosum* et *T. soudanense* en paraissent très éloignées.

Nos résultats confirment ainsi l'hétérogénéité phylogénique des dermatophytes affirmée en particulier dans un récent travail de Benedek (1961) (2).

(1) Treize de ces arcs se placent dans la zone C du diagramme électrophorétique particulièrement riche en protéines et en glucoprotéines.

(2) T. BENEDEK, *Mycopathol. et Mycol. Appl.*, 14, 1961, p. 101.

(*Laboratoire de Parasitologie de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Lille.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de médecine et chirurgie, par l'organe de M. **Léon Binet** remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Louis Bazy* :

En première ligne.........	M.	**Henri Mondor.**
En deuxième ligne, ex-æquo	MM.	**Gaston Cordier.**
par ordre alphabétique...		**Paul Funck-Brentano.**
		Robert Merle d'Aubigné.
		Jean Patel.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE SEPTEMBRE 1961.

Ciba foundation. Study group N° 10. *Biological activity of the leucocyte in honour of Professor A. Vannotti.* Editors for the Ciba foundation : G. E. W. WOLSTENHOLME and MAEVE O'CONNOR. With 17 illustrations. London, J. et A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 19 cm.

Institut des mines G. V. Plekhanov (Leningrad). VIKTOR IVANOVITCH MIKHEEV. *Gomologija kristallov* (*Homologie des cristaux*). Leningrad, Editions d'État scientifico-techniques, 1961; 1 vol. 27 cm.

Académie des sciences du Kazakstan. Institut pédologique. ANDREÏ IVANOVITCH BEZSONOV. *Izbrannye troudy* (*Travaux choisis*). Alma Ata, 1960; 1 vol. 23 cm.

Id. Institut des sciences géologiques. ARSENIĬ VIKTOROVITCH BARBOT DE MARNI. *Mestorojdenija osnovnykh stroitel'nykh materialov v severnoĭ tchasti Kazakhstana* (*Emplacement des matériaux de construction dans la partie nord du Kazakstan*). Alma Ata, 1960; 1 vol. 26 cm.

Id. Institut de zoologie. MUSA ISAEVITCH ISMAGILOV. *Ekologija landchaftnykh gryzounov Betpak-Daly i ioujnogo Pribalkhach'ja* (*Écologie des rongeurs des pays de Betpak-Dala et de la rive méridionale du lac Balkach*). Alma Ata, 1961; 1 vol. 23 cm.

Académie des sciences de l'Estonie. Musée ethnographique. T. HABICHT. *Rehielamu kagu-Eestis 19. sajandi teisel poolel* (*La grange habitable dans le sud-ouest de l'Estonie dans la 2e moitié du XIXe siècle*). Tartu, 1961; 1 vol. 21,5 cm.

Id. Société géographique estonienne. ASMU SAAR. *Aegviĭdu-Nelijärve.* Tallinn, Publications d'État de l'Estonie, 1959; 1 vol. 20 cm.

Id. ENDEL' VAREP. *Tartu*, Tallinn, Publications d'État de l'Estonie, 1960.

Id. Institut zoologique et botanique. E. PARMASTO. *Mycotheca estonica.* III, n° 51-75. Tartu, 1961; 1 vol. 20 cm.

Id. Institut de médecine expérimentale et clinique. *Tuberculoosi-ja reumatismi-alased uurimused* (*Recherches sur la tuberculose et le rhumatisme*). Tallinn, 1960; 1 vol. 22 cm.

Id. Institut d'architecture et de matériaux de construction. *Industrial'nye krychi v jilichtchnom stroitel'stve* (*Les toits pré-fabriqués dans la construction des habitations*). Tallinn, 1961; 1 vol. 20 cm.

Académie des sciences de Géorgie. N. N. KETSKHOVELI. *Rastitel'nyĭ pokrov Grouzii* (*Revêtement végétal de Géorgie*). Tbilisi, 1960.

KANBAÏ MANSOUROVITCH KHANMAMEDOV. *Ouskorennaja souchka drevesiny v bezvodnykh jidkostjakh s odnovremennoi ee propitkoi* (*Séchage accéléré de la lignine dans les liquides sans eau avec son imprégnation simultanée*). Bakou, Publications d'État de l'Azerbadjan, 1960; 1 vol. 22 cm.

Introduction à la nouvelle théorie des particules de M. *Jean-Pierre Vigier et de ses collaborateurs*, par M. LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Association internationale de cybernétique. IIIe Congrès international de cybernétique. Namur, 11-15 septembre 1961. *Programme général*. Namur, 1961; 1 fasc. 21 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. Ouvrages réunis par Jean-Louis Destouches. XIV. *Théorie quantique des champs*, par A. VISCONTI. Tome I *Formalisme hamiltonien. Champs libres.* Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1961; 1 vol. 24 cm.

Mémorial des Sciences mathématiques. Directeur : H. Villat, fasc. CL. *Théorie analytique des problèmes stochastiques relatifs à un groupe de lignes téléphoniques avec dispositif d'attente*, par M. FÉLIX POLLACZEK. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1961; 1 vol. 24 cm.

Académie d'agriculture de France. A l'occasion du bi-centenaire (1761-1961). *Les aspects et les étapes de la recherche agronomique en France.* Extrait des Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie d'agriculture de France. Tome 47. Paris, 1961; 1 fasc. 21 cm.

Pierre Bouguer's optical treatise on the gradation of light. Translated, with introduction and notes by W. E. KNOWLES MIDDLETON. Toronto, University Press, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

Ricerche sugli alcaloidi del genere solanum. Nota II. *Glucoalcaloidi della solasodina isolati dal* Solanum tomatillo (*Phil*), di ENNIO BIANCHI, FERNANDO DIAZ, MARCELO CHARLIN e JUAN A. GARBARINO. Estratto dal *Rendiconti dell'Accademia nazionale dei XL.* Serie IV. Vol. XII. Roma, 1961; 1 fasc. 27,5 cm.

Naval reactors. Division of reactor development. United States atomic energy commission. *Uranium dioxyde : properties and nuclear applications.* Edited by J. BELLE. Washington, U. S. Government printed office, 1961; 1 vol. 23 cm.

United Kingdom atomic energy authority. *D. E. R. E. Information booklet.* Thurso (Caithness), Dounreay experimental reactor establishment, 1961; 1 fasc. 13,5 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. *État au* 1er *janvier* 1961. *Procès-verbal de la dixième Assemblée générale* (1960). Paris, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Mapa geològico do Estado do Paranã. Levantado e construido pelo Sr. Dr. REINHARD MAACK do serviço de geologia do Instituto de biologia e pesquisas tecnologicas. Ediãco da Comissào de comemoraçoes do centenário do Paranã 1853-1953. 1 carte 119 × 85 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 NOVEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY, PUIS DE M. LOUIS HACKSPILL.

Compte rendu de la XXIe Conférence de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée,
par M. **Georges Chaudron** (*).

Du 2 au 5 août s'est tenue à Montréal la 21e Conférence de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée. La délégation française, constituée par l'Académie dans sa séance du 29 mai dernier a pris une part importante aux réunions des sections et du Conseil.

Il est impossible de donner dans les détails une analyse des rapports des différentes commissions. Nous noterons cependant une recommandation de la Section de Chimie minérale pour adopter la valeur 12,000 pour le poids atomique du carbone qui est choisi désormais comme base de l'échelle des poids atomiques.

La section de Chimie physique s'est occupée particulièrement de la définition des unités. Notre confrère Jean Lecomte a fait remarquer que la France était probablement le seul pays dans lequel un décret gouvernemental avait considéré, du point de vue officiel, le système d'unités à utiliser. Il a rappelé en séance plénière les initiatives prises par notre pays pour la mise en œuvre du système métrique.

La Commission des Hautes températures a pris l'initiative d'une réunion à Londres, en 1963, pour l'étude des chalumeaux à plasmas et de leurs applications.

On notera toutefois que le développement extrêmement rapide des sciences chimiques et de leurs applications qui demande constamment une augmentation du nombre des membres et des commissions place l'Union dans une situation difficile. Il peut en effet résulter de ce développement des dépenses considérables sans qu'on trouve immédiatement les ressources correspondantes.

D'autre part, les élections pour remplacer dans le Bureau les membres sortants ont parfois donné lieu à une vive compétition et sans aucun doute

il sera nécessaire de réviser les statuts pour éviter des nominations qui n'auraient que peu de rapports avec les intérêts supérieurs de la Chimie.

En dehors de la langue anglaise qui a tenu dans cette conférence le rôle le plus important, le français a été de plus en plus employé à mesure que la session s'orientait vers ses conclusions. Le Professeur Noyes, Président de l'Union, qui manie la langue française avec une grande aisance, a maintes fois repris en français les discussions, pour apporter plus de précision et de clarté.

Les membres de notre délégation reçurent de leurs collègues canadiens l'accueil le plus parfait. Ils eurent également la grande satisfaction de visiter les belles Universités de Québec et de Montréal qui se développent actuellement d'une façon magnifique.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la Cérémonie, organisée par l'**Académie des sciences, lettres et arts** et l'**Université de Padoue**, le 10 décembre 1961, à l'occasion du 2[e] centenaire de la mort de **Giovanni Poleni**, qui fut associé étranger de l'Académie royale des sciences de Paris.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 24 avril 1961 et enregistré sous le n° 14 204, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de géométrie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Abilio Fernandes** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *Sur un gène contrôlant la taille des chromosomes à la première mitose du pollen.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Délégation générale à la recherche scientifique et technique. *Le Progrès scientifique : La recherche spatiale.*

2° Commissariat à l'énergie atomique. *Les mécanismes de déformation et de recristallisation des monocristaux imparfaits d'uranium,* par Daniel Calais — *Étude de circuits de commutation destinés à la sécurité des réacteurs nucléaires,* par Vartan Hantcherian. — *La gammascintigraphie,* par Hippolyte-Alex Desgrez (Thèse, Paris).

3° *Catalogue photographique du ciel. Zone Uccle-Paris. Déclinaisons entre* + 33° et +36°. Volume I. *Coordonnées rectilignes des étoiles des clichés centrés sur la déclinaison* +34° (1900,0).

4° Flore générale de Belgique. *Spermatophytes.* Volume IV. Fascicule 1, par ANDRÉ LAWALRÉE. *Anthyllis,* par JAMES CULLEN.

5° ANTÓNIO GIÃO. *Thermodynamic expressions of fluid motion and their applications. — On the formation of the arms of the spiral galaxies. — Cinématique et dynamique de l'espace en rotation.*

6° *Het brood in de Nederlandse voeding. Een literatuurstudie over de samenstelling en voedingswaarde van tarwe, meel en brood.* (*Le pain dans l'alimentation néerlandaise. Étude critique des ouvrages écrits à ce sujet avec bibliographie détaillée*).

7° *Festschrift zum 150 Jährigen bestehen des Verlages und des graphischen Betriebes B. G. Teubner, Leipzig.*

8° *Index of publications of the geological survey of Canada* (1845-1958), by A. G. JOHNSTON.

9° United Kingdom atomic energy authority. *Calder Hall.*

10° *Journal of mathematics of Kyoto University.* Volume I, Number 1.

11° FLORENCIO BUSTINZA LACHIONDO. *Diez años de amistad con Sir Alexander Fleming.* Prólogo por PEDRO LAIN ENTRALGO.

12° U. CH. BAÏTCHOURA. *Zvoukovoĭ stroĭ Tatarskogo jazyka* (*Structure phonique du langage Tatare*) I.

13° M. V. MARKOV. *Zlaki Tatarskoĭ A.S.S.R.* (*Opredelitel'*). (*Graminées de Tatarie*). (*Nomenclature*).

14° L. G. BERG, S. D. GROMAKOV, I. V. ZOROATSKAJA, I. N. AVERKO-ANTONOVITCH. *Sposoby podbora koeffitsientov v khimitcheskikh ouravnenijakh* (*Méthodes de sélection des coefficients dans les équations chimiques*).

15° Université de Moscou. *Paleogeografija tchetvertitchnogo perioda S.S.S.R.* (*k VI kongressu INKVA v Pol'che*) (*Paléogéographie de la période quaternaire en U.R.S.S.*) (*pour le VI*e *Congrès international de l'Association pour l'étude du quaternaire en Pologne*).

16° Id. Faculté de chimie. *Khimija belka.* Tome I. (*Chimie de l'albumine*).

17° Id. Faculté de biologie et de pédologie. *Morfogenez rasteniĭ* (*Morphogenèse des végétaux*). Tomes I et II.

18° *Issledovanija v oblasti khimii urana* (*Recherches dans le domaine de la chimie de l'uranium*), Directeur : VIKT. I. SPITSYN.

19° IVAN VASIL'EVITCH POPOV. *Injenernaja geologija S.S.S.R.* (*Géologie appliquée*). I.

20° VLADIMIR VASIL'EVITCH DROUCHTCHITS, TAMARA ANTONOVNA IAKOUBOVSKAJA. *Paleobotanitcheskiĭ atlas* (*Atlas paléobotanique*).

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la section de médecine et chirurgie en remplacement de M. *Louis Bazy*, décédé.

Le nombre de votants étant 67, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Henri Mondor obtient	41	suffrages
M. Paul Funck-Brentano	5	»
M. Robert Merle d'Aubigné	3	»

Il y a 18 bulletins blancs.

M. **Henri Mondor**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Stig Veibel** est élu Correspondant pour la section de chimie en remplacement de M. *Hilmar Johannes Backer*, décédé.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ENTOMOLOGIE. — *La régénération alaire chez les Blattides (Insectes Blattoptéroïdes Dictyoptères).* Note (*) de MM. **Raymond-Alfred Poisson** et **Jean-Claude Lefeuvre.**

Des études expérimentales sur le développement des ailes chez les Blattides nous ont amenés à examiner, chez ces Insectes, l'ampleur des phénomènes de régénération du complexe alaire, particulièrement chez l'un d'entre eux : *Blabera craniifer* Burm.

Nous avons tout d'abord pratiqué des sections de fourreaux alaires méso et métathoraciques chez des larves de l'avant-dernier et du dernier stade du développement post-embryonnaire. Ces sections ont été faites le long de la trachée basale alaire, laquelle, comme l'indique Sellier ([1]), peut être considérée comme la limite ébauche alaire-segment ptérothoracique.

La régénération des ailes a été peu étudiée chez les Orthoptéroïdes ([2]). Elle se traduit par des phénomènes qui semblent généraux. Il est constaté :

a. Au point de vue des processus ontogéniques, un allongement des intermues et l'*accroissement du nombre des mues*, comme chez un Insecte ayant subi une greffe ou une opération plus bénigne, telle qu'une simple incision de l'ébauche alaire, ainsi que le montre le tableau suivant.

Tableau donnant la durée des intermues des larves opérées de Blabera.

(Durée moyenne de l'avant-dernier stade de développement larvaire : 50 jours et du dernier stade : 60 jours chez des larves non opérées. Ces nombres ne sont donnés qu'à titre indicatif, en fonction du stade auquel les larves ci-dessous ont été opérées.)

Caractéristique de la larve opérée.	Opération.	Durée de la 1re intermue post-opératoire (jours).	2e intermue (jours).	3e intermue (jours).	Nombre de mues supplémentaires.
Stade 10 ♂ (dernier stade).	Inversion des ébauches alaires	107	91	49	2
Stade 9 ♂ (dernier stade).	Section des ébauches alaires du côté gauche	102	50	–	1
Avant-dernier stade ♂....	Section des ébauches alaires du côté gauche	56	54	44	1
Avant-dernier stade ♀....	Section entre champ anal et cubital du côté gauche	69	85	49	1

b. En ce qui concerne la régénération de l'organe amputé, une nécrose, peu étendue, au voisinage immédiat de la région opérée, puis la formation d'un régénérat, de faible dimension, à la mue suivant l'opération. Ce régénérat s'accroît au cours de *mues supplémentaires* et atteint une longueur et une morphologie voisines de celles des ébauches alaires, conservées comme témoins du côté droit.

A la mue imaginale, les ailes antérieures et postérieures, régénérées, diffèrent des ailes témoins par une taille moindre, ce qui est la règle et a été souligné maintes fois à propos de la régénération d'appendices chez les Insectes ([3]), ([4]). De nombreuses nervures longitudinales suivent un trajet capricieux présentant de multiples anastomoses. Le réseau nervuraire distal est souvent très caractéristique, ses mailles sont polygonales, rappelant curieusement, chez certains individus opérés, celui de quelques Protoblattoïdes du Primaire ou d'Odonates alors que, chez les Blattides actuels, les nervures transverses forment, en s'associant aux nervures longitudinales, des mailles rectangulaires.

Ce fait mérite de retenir l'attention car Smart ([5]), pratiquant une section des principaux troncs trachéens (moins la trachée anale) d'une ébauche alaire mésothoracique d'un avant-dernier stade de *Periplaneta americana*, a montré qu'à la mue suivante, la régénération du système trachéen se traduit, entre autres, par la multiplication de nombreuses trachéoles dont quelques-unes s'anastomosent, accompagnée du remplacement de certaines trachées détruites, dans un champ alaire donné, par des trachées étrangères à cette région. Cet auteur remarque que ces trachées en croisent très souvent d'autres et il conclut : « *The condition of one trachea crossing another, a feature of the tracheation of the wings of the anisopterid dragonflies, can be induced experimentally* ».

Ces variations du réseau trachéen auraient-elles abouti à la formation, chez l'imago, d'un réseau nervuraire analogue à celui d'une aile régénérée ? Nous essayons actuellement de le vérifier. Cela permettrait en effet de confirmer en partie l'hypothèse de Comstock et Needham ([6]) qui pensent que les nervures principales longitudinales sont, ou au moins ont été, à un moment de leur histoire phylogénétique, formées par l'interaction de l'épiderme de l'aile sur les trachées longitudinales.

Notons à ce propos que si, chez le termite *Calotermes flavicollis*, les nerfs alaires semblent précéder au cours de l'ontogenèse les trachées alaires dans l'ébauche ([7]) et, par là même, jouer un rôle important dans l'établissement de la nervation, il ne paraît pas en être ainsi chez les *Blattidæ* ([8]). Il existe, en effet, chez ces Insectes, une trachée par nervure ; ce qui n'est pas le cas pour les nerfs, en particulier dans la région anale de l'aile métathoracique.

Ces variations nervuraires mises à part, nous avons obtenu, chez *Blabera*, des organes de vol dont l'allure générale, le champ anal (si caractéristique dans l'une et l'autre aile), le champ jugal, les sclérites alaires, la coloration

du champ huméral de l'aile antérieure, restent très voisins de ceux des ailes normales. Megusar ([9]), chez *Blatta*, est parvenu à des résultats quelque peu différents que nous discuterons dans un autre travail.

Seuls, des facteurs tels que la fragilité de la région distale de ces régénérats, l'élévation de la pression sanguine, due sans doute en partie à leur taille plus faible que celle des ailes du côté droit, gardées comme témoins, peuvent provoquer des lésions après la mue imaginale, lors du déplissement. Cela se traduit alors par des thromboses, ou par l'allure chiffonnée des ailes, surtout métathoraciques. Il faut considérer que, malgré l'âge de la larve sur laquelle est pratiquée l'intervention, les résultats obtenus montrent que la potentialité des cellules de l'ébauche alaire reste importante. Si dans un cas d'ablation simple, on peut supposer que ce sont les cellules de l'ébauche situées le long de la trachée alaire et du nerf alaire qui participent le plus activement à la régénération, elles ne sont pas les seules à en posséder le pouvoir. En effet, lors d'une greffe d'ébauche mésothoracique sur le métathorax (l'ébauche métathoracique ayant été sectionnée), nous avons obtenu une tegmina régénérée sur le mésothorax et une autre sur le métathorax ([10]), donc à partir de cellules plus proximales qui, restées en place sur le mésothorax, n'auraient normalement participé qu'à la formation d'une seule tegmina. Cela montre aussi que ces cellules ne manifestent leur activité que dans un sens déterminé, *irréversible*, puisque greffées sur le métathorax, elles ne peuvent former qu'une aile mésothoracique ([10]).

(*) Séance du 6 novembre 1961.

([1]) R. SELLIER, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, Paris, 16, 1955, p. 595-740.
([2]) L. CHOPARD, *Biologie des Orthoptères*, Lechevalier, Paris, 1938, p. 333.
([3]) J. MILLOT, *Cicatrisation et régénération*, A. Colin, Paris, 1931.
([4]) M. ABELOOS, *La régénération*, Gauthier-Villars, Paris, 1932.
([5]) J. SMART, *Quart. J. Microsc. Sc.*, 97, part 4, 1956, p. 535-539.
([6]) J. M. COMSTOCK, *The wings of insects*, Ithaca, New-York, 1918.
([7]) G. RICHARD, *Insectes sociaux*, 1, 1954, p. 177-187.
([8]) J. C. LEFEUVRE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 755.
([9]) F. MEGUSAR, *Arch. Entw. Mech.*, 29, 1910, p. 499-588.
([10]) R. A. POISSON et J. C. LEFEUVRE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2023.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Le problème de la remise en circulation des lymphocytes sanguins au niveau du tissu ganglionnaire; Étude au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Albert Policard, André Collet** et **Jean-Charles Martin** ([1]).

Au niveau de certains capillaires des ganglions lymphatiques, la microscopie électronique démontre la diapédèse de lymphocytes du sang vers le tissu lymphoïde et la lymphe, à travers la paroi de certains capillaires, ce qui indique l'existence d'une recirculation des lymphocytes au niveau des ganglions.

Un problème difficile de la physiologie ganglionnaire est celui de l'explication de la teneur constante du sang normal en lymphocytes. Le canal thoracique et les gros vaisseaux lymphatiques déversent quotidiennement dans la circulation une quantité considérable de lymphocytes. Le taux de ces éléments étant, par contre, assez constant dans le sang, il faut admettre soit que de nombreux lymphocytes disparaissent en tant que tels (par dégénérescence ou par passage dans d'autres tissus, le tissu conjonctif ou la moelle osseuse par exemple, où ils évoluent en d'autres types cellulaires), ou bien que des lymphocytes repassent, dans le tissu ganglionnaire, du sang dans la lymphe et ainsi retournent au sang. Ces processus pourraient jouer simultanément.

Le premier a été postulé, il y a longtemps, par Sjövall ([2]). Il a, en général, été accueilli peu favorablement. Plus récemment, la question a été reprise par divers chercheurs [*cf.* Yoffey ([3])]. Ceux-ci ont montré la nécessité de faire intervenir une telle recirculation des lymphocytes pour expliquer de nombreux phénomènes hématologiques ou immunologiques.

Au cours de récentes recherches sur l'infrastructure des ganglions lymphoïdes, nous avons été amenés à faire diverses constatations semblant bien démontrer le passage normal, dans le tissu ganglionnaire, de lymphocytes apportés par le sang, par conséquent la réalité d'une telle recirculation de ces lymphocytes.

En étudiant, au microscope électronique, par la technique habituelle, les dispositifs vasculaires des ganglions (poplités et médiastinaux) chez le Rat et le Cobaye, on peut constater l'existence de deux types principaux de capillaires sanguins. Les uns, fort étroits (4 à 5 μ environ) possèdent un endothélium très irrégulier, épais, sans fenestrations, avec des noyaux extrêmement plissés et une basale très nette, parfois délamellée, avec des sortes de péricytes dans le dédoublement lamellaire. Ces petits capillaires semblent être les plus nombreux et constituer les éléments essentiels du éseau.

D'autres capillaires, de type différent, semblent correspondre au passage des capillaires précédents aux veinules. Leur paroi est très irrégulière, épaisse et infiltrée de lymphocytes. Ceux-ci sont situés entre les cellules

endothéliales très irrégulières avec noyaux extrêmement déformés. La paroi comporte une basale très mince, parfois délamellée. Ce caractère irrégulier de la paroi des capillaires avait été vu il y a longtemps en histologie classique [Schulze ([4])]. On avait même décrit à ce niveau des fentes et des pores. Nos observations inframicroscopiques nous ont confirmé, cependant, le caractère continu de cette paroi.

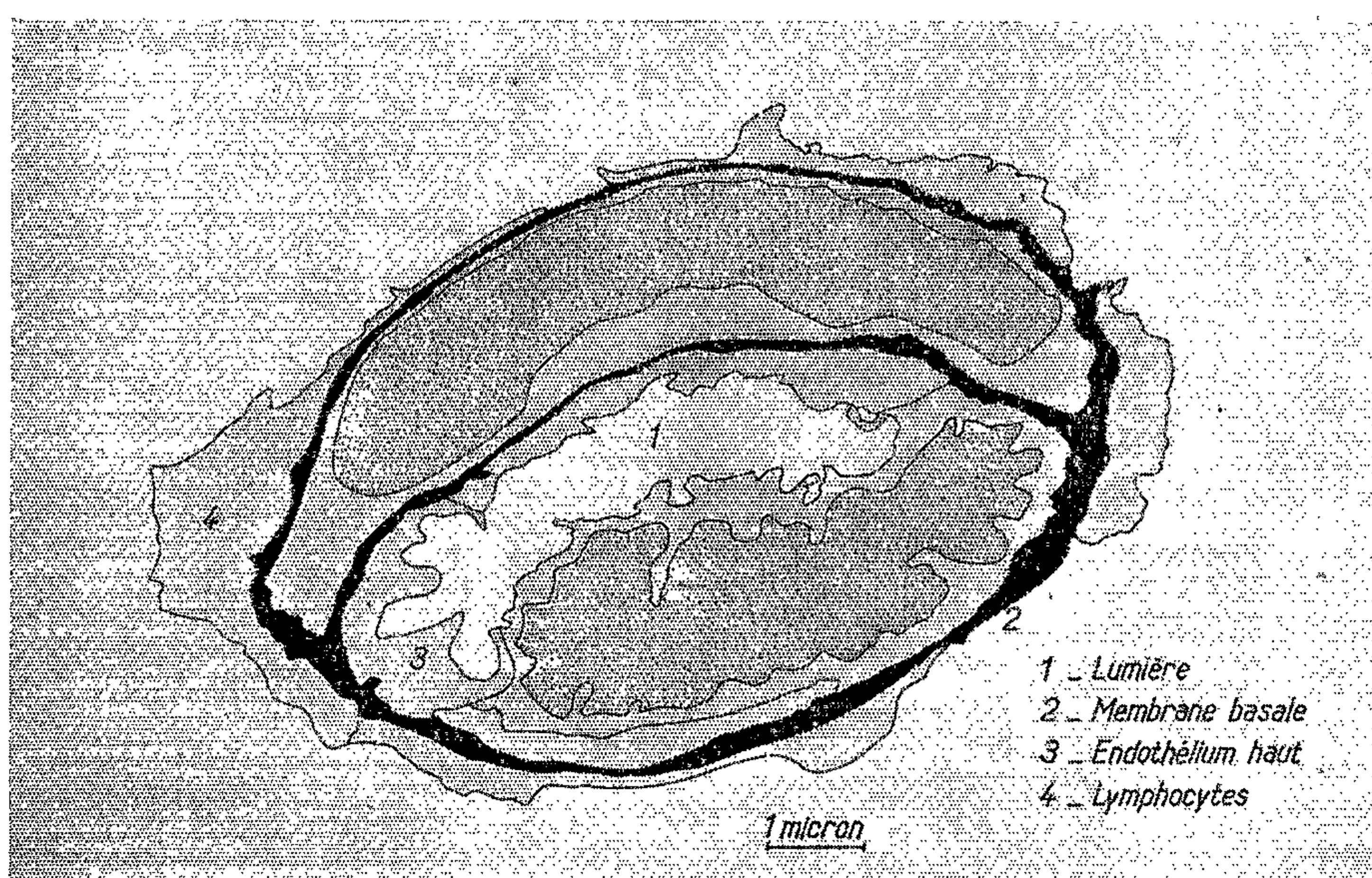


Fig. 1. — Capillaire sanguin à basale dédoublée, cytologie habituelle (ganglion poplité/rat).

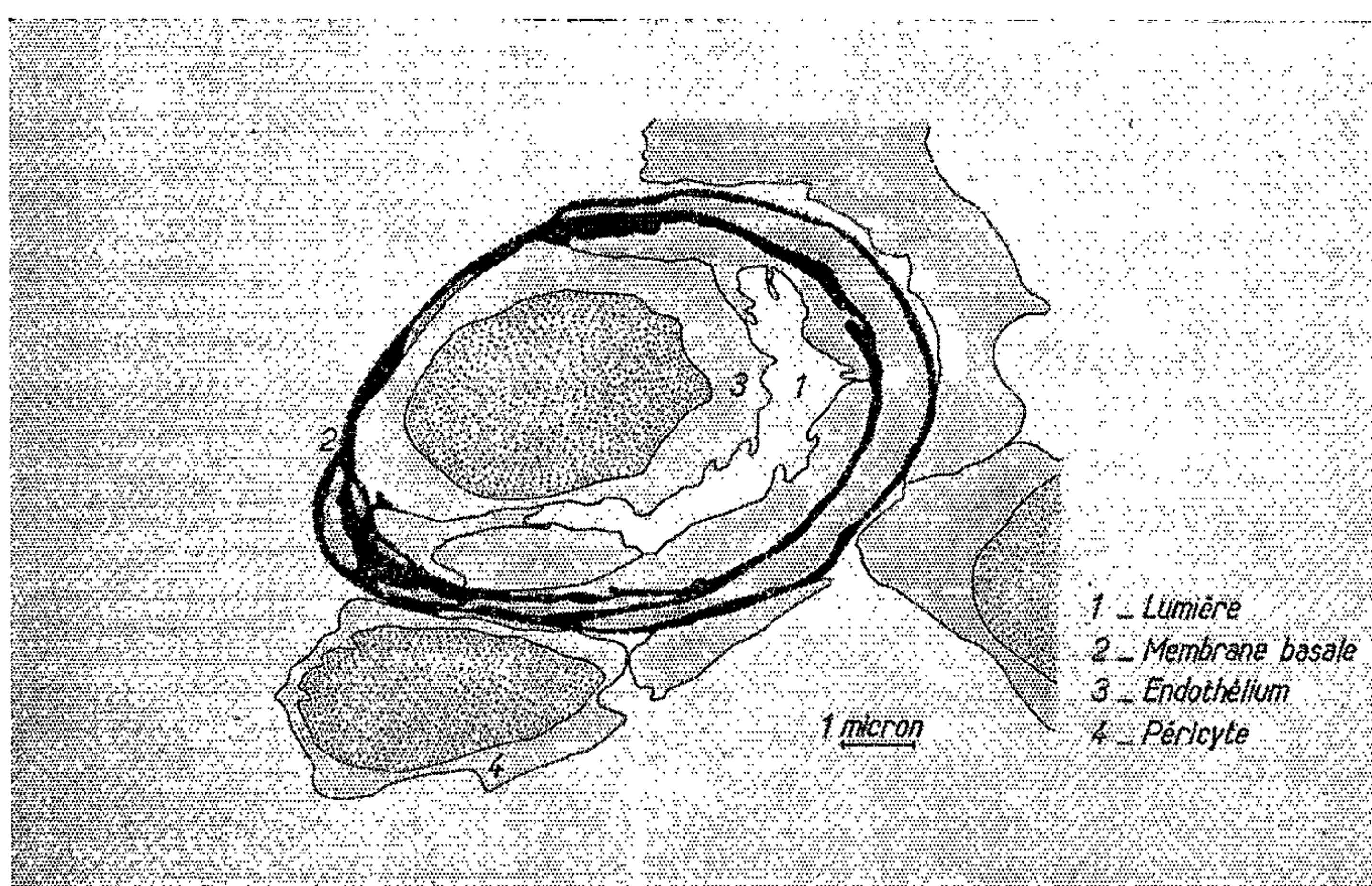


Fig. 2. — Capillaire sanguin avec basale multiple et lumière réduite (ganglion poplité/rat).

La présence constante de lymphocytes dans la paroi de ces capillaires et leur disposition entre les éléments endothéliaux démontre l'existence d'un transit de ces cellules. Les préparations au microscope électronique sont de type statique. Elles n'indiquent pas de façon formelle le sens de la traversée des lymphocytes. Toutefois, il paraît vraisemblable de penser qu'elle se fait du capillaire vers le tissu ganglionnaire.

Là, comme ailleurs, le mécanisme cytologique de cette diapédèse de lymphocytes reste obscur. Toutefois, certains aspects de la disposition

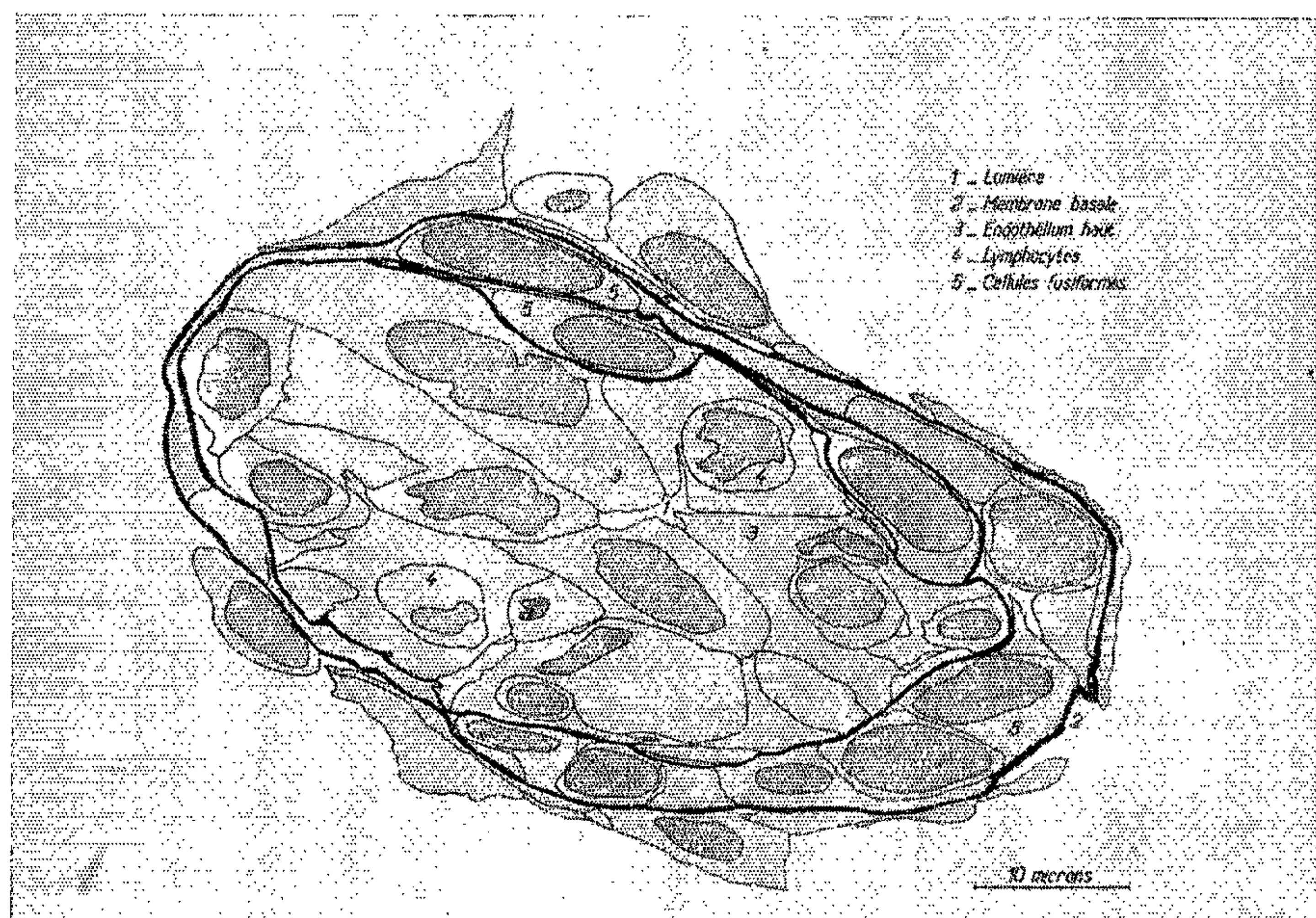


Fig. 3. — Veinule post-capillaire, endothélium haut avec lymphocytes interposés, basale double et cellules fusiformes (ganglion poplité-rat).

des cellules endothéliales et de la basale semblent assez bien correspondre au mécanisme récemment proposé par Williamson et Grisham ([5]) pour la diapédèse dans le pancréas.

Ces observations paraissent justifier la réalité d'une remise en circulation de lymphocytes au niveau du ganglion. Il reste à déterminer son taux approximatif. Cependant, si l'on tient compte de l'extrême petitesse des territoires explorés en microscopie électronique, on peut penser que le taux de cette remise en circulation est certainement important.

Les figures ci-jointes, calques des microphotographies électroniques, donnent une idée de la disposition des capillaires observés.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

([1]) Avec la collaboration technique de Christiane Reuet.

([2]) H. Sjövall, *Acta path. scand.*, Suppl. 27, 1936.

([3]) J. M. Yoffey, *Ciba found. symp. on hæmopoesis*, 1960, p. 1.

([4]) W. Schulze, *Z. Anat.*, 76, 1925, p. 421.

([5]) J. R. Williamson et J. W. Grisham, *Amer. J. path.*, 39, 1961, p. 239.

(Travail du Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur quelques aspects des oscillations non linéaires.* Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note a pour but de comparer le comportement des oscillations régies par les équations différentielles (é. d.) autonomes à celui qui correspond aux é. d. non autonomes du genre paramétrique. Ces deux classes d'oscillations se rencontrent souvent dans les applications et nous avons déjà étudié ces problèmes dans un nombre de publications antérieures; dans cette Note nous tâcherons de préciser quelques conclusions d'ordre général.

Nous allons indiquer d'abord quelques résultats indiqués précédemment [1] au sujet d'équations autonomes, par exemple, l'é. d. de Liénard :

$$\text{(A)}\qquad \ddot{x}+(a+cx^2+ex^4)\dot{x}+x=0,$$

où $a=\mu A$, $c=\mu C$ et $e=\mu E$ ($\mu>0$ est petit) et A, C et E sont des nombres fixes (positifs, négatifs ou nuls). Cela suggère l'emploi de l'espace paramétrique (A, C, E). Il a été montré qu'à l'é. d. (A) correspond le système stroboscopique

$$\text{(B)}\qquad \frac{d\rho}{d\tau}=-\sigma\rho(\rho^2+p\rho+q)=R(\rho);\qquad \frac{d\varphi}{d\tau}\equiv 0,$$

où $\rho=x^2+y^2=x^2+\dot{x}^2$ est l'énergie emmagasinée dans l'oscillation et $p=k_1\,(C/E)$; $q=k_2\,(A/E)$; $\sigma=kE$, k_1, k_2 et k étant des constantes numériques. Ici la deuxième équation se réduit à zéro identiquement en vertu de la propriété bien connue d'é. d. autonomes.

Si l'on choisit les axes de l'espace (A, C, E) avec l'axe de $E>0$ dirigé vers le haut, il suffit d'étudier la structure topologique (le « portrait de phase ») dans chaque octant de cet espace. Selon que le polynome en (B) a 0,1 ou 2 racines réelles positives, on a les configurations acycliques [A], monocycliques [M] ou bicycliques [B]. Les octants correspondent à l'ensemble de trois signes de a, c et e. Avec les notations de la Note [1] les résultats pour les quatre octants supérieurs ($E>0$) sont :

(1) $+++$; S; $\rho_0=0$; [A]

(2) $+-+$; SIS si $\dfrac{p^2}{4}-q=\gamma>0$; $\rho_{0,1,2}=\dfrac{p}{2}\mp\sqrt{\gamma}$; [B]

S si $\gamma<0$; $\rho_0=0$; [A]

(3) $--+$; IS; $\rho_0 = \frac{|p|}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} + q}$; [M]

(4) $-++$; IS; $\rho_0 = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} + q}$; [M]

Pour les quatre octants inférieurs ($E < o$) les portraits de phase sont inverses, à savoir : I, SI, ISI au lieu de S, IS et SIS. Ces octants ne sont pas intéressants car ils ne correspondent pas aux solutions périodiques. Ce sujet a été étudié en détails du point de vue de la théorie de bifurcations (2) mais ce qui nous intéresse ici est la constatation suivante : pour n'importe quel point du demi-espace $E > o$ il existe une solution périodique en considérant l'état de l'équilibre stable : S comme un cas particulier de la solution périodique.

Envisageons maintenant une é. d. non autonome du genre « paramétrique » par exemple

(C) $$\ddot{x} + e(x^2 - 1)\dot{x} + [1 + (a - cx^2)\cos 2t]x = 0,$$

où a, c et e sont positifs et petits. Il est bien connu que quand un (ou plusieurs) paramètre d'un système oscillatoire varie périodiquement avec la période π, le système se met à osciller avec la période 2π; c'est cela que nous entendons par le terme : le « système paramétrique ». Le système stroboscopique est ici de la forme (3) :

(D) $$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{1}{4}\rho[E(4 - \rho) + (C\rho - 2A)\sin 2\varphi] = R(\rho, \varphi);$$
$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{1}{4}(C\rho - A)\cos 2\varphi = \Phi(\rho, \varphi).$$

Pour qu'il y ait une solution périodique de (C) il faut que (D) ait un point singulier stable; il faut donc qu'on ait

(E) $$R(\rho_0, \varphi_0) = 0; \qquad \Phi(\rho_0, \varphi_0) = 0.$$

Remarquons que pour (A) le problème était plus simple : $R(\rho_0) = 0$.

Pour le problème (E) il faut établir un nombre de conditions, à savoir : exprimer que le point singulier existe, qu'il est stable; qu'il n'est pas un col, que l'état de repos est instable et quelques autres.

Toutes ces conditions s'expriment par des inégalités qui doivent être satisfaites simultanément si non il n'y a pas de solutions périodiques de (C). En réduisant le système d'inégalités par des inégalités majorantes, on aboutit finalement à deux inégalités, par exemple : $A > 4E$; $C > A-E$; ces dernières définissent dans l'espace (A, C, E) une certaine région G; si le point paramétrique est dans G, la solution périodique existe; si non, elle n'existe pas. Comme dans chaque octant il y a trois points singuliers, il y a 24 cas à étudier.

On voit ainsi que, contrairement aux problèmes autonomes pour lesquels les solutions périodiques existent pour n'importe quel point du demi-

espace (A, C, E $>$ o), cela n'est pas le cas pour des problèmes non autonomes; ici ces solutions existent seulement dans quelques régions isolées G de l'espace (A, C, E). En d'autres mots : si pour les premiers des solutions périodiques est la règle, pour les deuxièmes c'est plutôt une exception.

On peut dire aussi que dans les problèmes autonomes ce n'est que l'amplitude qui est définie par l'é. d. tandis que la phase est arbitraire; dans les problèmes non autonomes et l'amplitude et la phase sont définies toutes les deux par l'é. d. ce qui limite l'existence de solutions périodiques de ces problèmes.

(*) Séance du 6 novembre 1961.
(1) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1508.
(2) N. MINORSKY, *J. Phys. Rad.*, 18 décembre 1957.
(3) N. MINORSKY, *Cahier de Physique*, n° 113, juillet 1960, p. 257.

GÉOMÉTRIE. — *Une extension des théorèmes de Pascal et de Brianchon appliquée à certaines variétés* V_{n-1}^{n} *de* $(n-1)$ *dimensions et du degré ou de la classe n dans un espace* R_n *de n dimensions.* Note (*) de M. **David Nicolaas Lelyveld**, présentée par M. René Garnier.

Nous choisissons un système de coordonnées homogènes avec $(n+1)$ sommets dans R_n et un point unité arbitraire; nous considérons une V_{n-1}^{n} rapportée à ce système de coordonnées. La variété V_{n-1}^{n} contient les R_{n-2} qui appartiennent à ce système de référence et a pour équation

$$\sum_{1}^{n+1}\frac{a_k}{x_k}=0.$$

Nous numérotons les sommets 1, 3, 5, ..., $(2n+1)$; ensuite nous choisissons $(n+1)$ points arbitraires sur la V_{n-1}^{n} que nous numérotons 2, 4, 6, ..., $(2n+2)$.

Les R_{n-1} :

$(3, 5, 7, \ldots, 2n-1, 2)$	représenté par l'équation	$x_1=b_{n+1,1}\,x_{n+1}$
$(3, 5, 7, \ldots, 2n-3, 2n+1, 2)$	» » »	$x_1=b_{n,1}\,x_n$
$(3, 5, 7, \ldots, 2n-5, 2n-1, 2n+1, 2)$	» » »	$x_1=b_{n-1,1}\,x_{n-1}$
....		
$(3, 7, 9, \ldots, 2n+1, 2)$	» » »	$x_1=b_{31}\,x_3$
$(5, 7, 9, \ldots, 2n+1, 2)$	» » »	$x_1=b_{21}\,x_2$

où $b_{n+1,1}$, ..., b_{21} sont des constantes, se coupent au point

$$2=\left(1,\frac{1}{b_{21}},\frac{1}{b_{31}},\ldots,\frac{1}{b_{n,1}},\frac{1}{b_{n+1,1}}\right).$$

Cependant, le point 2 étant situé sur la V_{n-1}^{n} nous trouvons la condition

$$a_1+a_2b_{21}+a_3b_{31}+\ldots+a_nb_{n,1}+a_{n+1}b_{n+1,1}=0.$$

Les R_{n-1} :

$(1, 5, 7, \ldots, 2n-1, 4)$	représenté par l'équation	$x_2=b_{n+1,2}\,x_{n+1}$
$(1, 5, 7, \ldots, 2n-3, 2n+1, 4)$	» » »	$x_2=b_{n,2}\,x_n$
$(1, 5, 7, \ldots, 2n-5, 2n-1, 2n+1, 4)$	» » »	$x_2=b_{n-1,2}\,x_{n-1}$
....		
$(1, 7, 9, \ldots, 2n-1, 2n+1, 4)$	» » »	$x_2=b_{32}\,x_3$
$(5, 7, 9, \ldots, 2n-1, 2n+1, 4)$	» » »	$x_2=b_{12}\,x_1$

où $b_{n-1,2}$, ..., b_{12} sont de nouveau des constantes, se coupent au point

$$4=\left(\frac{1}{b_{12}},1,\frac{1}{b_{32}},\ldots,\frac{1}{b_{n2}},\frac{1}{b_{n+1,2}}\right).$$

Cependant, le point 4 étant situé aussi sur la V_{n-1}^{n}, nous trouvons la condition

$$a_1 b_{12} + a_2 + a_3 b_{32} + \ldots + a_n b_{n,2} + a_{n+1} b_{n+1,2} = 0.$$

En continuant ainsi, nous trouvons les conditions

$$\begin{array}{l} a_1 b_{13} + a_2 b_{23} + a_3 + a_4 b_{43} + \ldots + a_n b_{n,3} + a_{n+1} a_{n+1,3} = 0, \\ a_1 b_{14} + a_2 b_{24} + a_3 b_{34} + a_4 + \ldots + a_n b_{n,4} + a_{n+1} b_{n+1,4} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ a_1 b_{1,n+1} + a_2 b_{2,n+1} + a_3 b_{3,n+1} + \ldots + a_n b_{n,n+1} + a_{n+1} = 0. \end{array}$$

Si, dans ces $(n+1)$ conditions, nous remplaçons $a_1, \ldots, a_{n+1}$ par les inconnues $y_1, \ldots, y_{n+1}$, nous obtenons $(n+1)$ équations homogènes renfermant les inconnues homogènes $y_1, \ldots, y_{n+1}$. Ces équations ayant une solution dans laquelle tous les a ne sont pas zéro, il s'ensuit :

$$\text{(A)} \qquad \begin{vmatrix} 1 & b_{21} & b_{31} & \ldots & b_{n,1} & b_{n+1,1} \\ b_{12} & 1 & b_{32} & \ldots & b_{n,2} & b_{n+1,2} \\ b_{13} & b_{23} & 1 & \ldots & b_{n,3} & b_{n+1,3} \\ \ldots & \ldots & . & \ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ b_{1,n+1} & \ldots & \ldots & \ldots & b_{n,n+1} & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Les R_{n-1} :

$$\text{(B)} \quad \left\{ \begin{array}{lllll} (5, 7, 9, \ldots, 2n+1, 4) & \text{représenté par l'équation} & & & x_2 = b_{12} x_1 \\ (3, 7, 9, \ldots, 2n+1, 6) & \text{»} & \text{»} & \text{»} & x_3 = b_{13} x_1 \\ (5, 4, 9, \ldots, 2n+1, 8) & \text{»} & \text{»} & \text{»} & x_4 = b_{14} x_1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots \\ (3, 5, 7, \ldots, 2n-1, 2n+2) & \text{»} & \text{»} & \text{»} & x_{n+1} = b_{1,n+1} x_1 \end{array} \right.$$

se coupent en un point que nous nommons $2n+3$, dont les coordonnées sont

$$(1, b_{12}, b_{13}, \ldots, b_{1,n+1}).$$

Les R_{n-1} :

$$\text{(C)} \quad \left\{ \begin{array}{lllll} (5, 7, 9, \ldots, 2n+1, 2) & \text{représenté par l'équation} & & & x_1 = b_{21} x_2 \\ (1, 7, 9, \ldots, 2n+1, 6) & \text{»} & \text{»} & \text{»} & x_3 = b_{23} x_2 \\ (1, 5, 9, \ldots, 2n+1, 8) & \text{»} & \text{»} & \text{»} & x_4 = b_{24} x_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots \\ (1, 5, 7, \ldots, 2n-1, 2n+2) & \text{»} & \text{»} & \text{»} & x_{n+1} = b_{2,n+1} x_2 \end{array} \right.$$

se coupent en un point que nous nommons $2n+4$, dont les coordonnées sont

$$(b_{21}, 1, b_{23}, b_{24}, \ldots, b_{2,n+1}).$$

De même, nous trouvons successivement les points $2n+5, \ldots, 3n+3$:

$$\begin{array}{l} (b_{31}, \ b_{32}, 1, b_{34}, \ \ldots, b_{3,n+1}) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ (b_{n+1,1}, b_{n+1,2}, b_{n+1,3}, \ldots, b_{n+1,n}, 1) \end{array}$$

Si nous remplaçons dans le déterminant (A) b_{ij} par b_{ji}, nous trouvons

$$\begin{vmatrix} 1 & b_{12} & b_{13} & \dots & b_{1n} & b_{1,n+1} \\ b_{21} & 1 & b_{23} & \dots & b_{2n} & b_{2,n+1} \\ b_{31} & b_{32} & 1 & \dots & b_{3n} & b_{3,n+1} \\ \dots & \dots & . & \dots & \dots & \dots \\ b_{n+1,1} & b_{n+1,2} & b_{n+1,3} & \dots & b_{n+1,n} & 1 \end{vmatrix} = 0$$

d'où il ressort que les points $2n+3, \dots, 3n+3$ se trouvent dans un R_{n-1} pascalien.

Si nous remplaçons les coordonnées $x_1, \dots, x_{n+1}$ par les R_{n-1} — coordonnées $u_1, \dots, u_{n-1}$, nous trouvons une extension du théorème de Brianchon qui exprime que $n+1$ R_{n-1} se coupent en un même point.

Si nous nommons un « polyèdre » avec $(n+1)$ sommets qui sont les « points coniques » d'une V_{n-1}^{n} et $(n+1)$ points arbitraires sur cette variété un « polyèdre pascalien », et si nous nommons aussi les R_{n-1} (B), (C), etc. des R_{n-1} conjugués, nous pourrons énoncer le théorème trouvé de cette manière : Dans un « polyèdre pascalien » les $(n+1)$ points de rencontre des $(n+1)$ groupes de R_{n-1} conjugués se trouvent dans un R_{n-1}.

Analogue pour le théorème de Brianchon.

Construction. — Nous traçons une droite arbitraire par le point 1 et nous cherchons à construire un point $2n+2$ sur cette droite qui appartient au V_{n-1}^{n} déterminé par les « points coniques » 1, 3, 5, ..., $2n+1$ et par les points 2, 4, 6, ..., $2n$.

Nous construisons d'abord les points $2n+4, \dots, 3n+3$ qui déterminent le R_{n-1} pascalien.

Le point $2n+3$ était déterminé par les R_{n-1} :

$$\begin{gathered}(5, 7, 9), \dots, 2n+1, 4),\\ (3, 7, 9), \dots, 2n+1, 6),\\ (3, 5, 9), \dots, 2n+1, 8),\\ \dots\dots\dots\dots\dots\end{gathered}$$

et par le R_{n-1} $(3, 5, 7, \dots, 2n-1, 2n+2)$ inconnu.

Nous remplaçons maintenant ce R_{n-1} inconnu par le R_{n-1} pascalien et nous trouvons le point $2n+3$.

Le R_{n-1} $(3, 5, 7, \dots, 2n-1, 2n+3)$ coupe la droite donnée dans le point demandé $2n+2$.

De la même manière nous trouvons un R_{n-1} (contenant un R_{n-2} qui se trouve dans le R_{n-1} numéroté 1) qui est tangent à la variété $\sum_{1}^{n+1} a_k/u_k = 0$ de la classe n.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(*Nassaulaan*, 13, *Delft*, *Hollande*.)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Solutions de l'équation de Laplace à deux variables obéissant à des conditions aux limites sur les deux côtés d'un angle.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Premier type de conditions. — On donne les valeurs de la fonction sur les deux côtés de l'angle α (*figure*) soit

(1) $$\psi_{\theta=0}=f(r), \qquad \psi_{\theta=\alpha}=g(r).$$

On supposera que ces fonctions f et g sont développables en série de Taylor :

(2) $$f(r)=\sum_{n=0}^{\infty} f_0^{(n)}\frac{r^n}{n!}, \qquad g(r)=\sum_{n=0}^{\infty} g_0^{(n)}\frac{r^n}{n!}.$$

Si l'on cherche des solutions du type

(3) $$\psi=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{r^n}{n!}[A_n\cos(n\theta)+B_n\sin(n\theta)],$$

les conditions (1) donnent

(4) $$A_n=f_0^{(n)}, \qquad B_n=\frac{g_0^{(n)}-f_0^{(n)}\cos(n\alpha)}{\sin(n\alpha)}.$$

Toutefois cette valeur (4) de B_n n'est pas valable quand

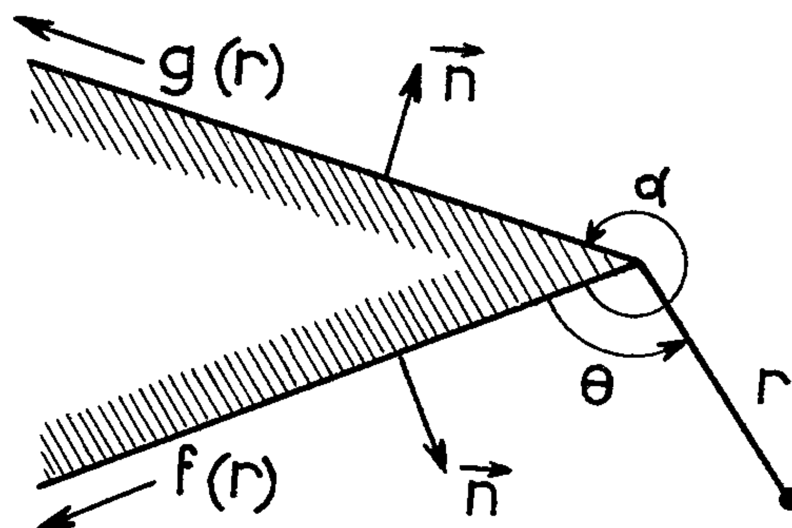
(5) $$\sin(n\alpha)=0 \quad \text{ou} \quad n\alpha=p\pi \qquad (p \text{ entier}).$$

Ceci est assez fréquent, en particulier avec des angles $\alpha=\pi/2,\ \pi,\ 3\pi/2,\ 2\pi$. Dans ce cas, au lieu de (3), il faut chercher une solution du type

(6) $$\frac{r^n}{n!}[A_n\cos(n\theta)+B_n G(n)],$$

avec

(7) $$G(n)=\theta\cos(n\theta)+\operatorname{Log} r\sin(n\theta).$$



Les conditions (1) donnent alors

$$(8)\qquad A_n = f_0^{(n)}, \qquad B_n = \frac{1}{\alpha}\left[\frac{g_0^{(n)}}{\cos(n\alpha)} - f_0^{(n)}\right].$$

A ces solutions du type (3) ou (6) on peut toujours ajouter des solutions qui s'annulent sur les côtés de l'angle, soit

$$(9)\qquad \sum_{n=1}^{\infty} A_n r^{n\frac{\pi}{\alpha}} \sin\left(n\frac{\pi}{\alpha}\theta\right),$$

où les A_n sont des coefficients arbitraires.

Voici un exemple de ces développements avec $\alpha = \pi/2$.

$$(10)\qquad \psi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n r^{2n} \sin(2n\theta) + \sum_{n=0}^{\infty} f_0^{(n)} \frac{r^n}{n!} \cos(n\theta)$$
$$+ \frac{2}{\pi}\sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^{2k}}{(2k)!}[(-1)^k g_0^{(2k)} - f_0^{(2k)}]\, G(2k)$$
$$+ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^{2k+1}}{(2k+1)!}(-1)^k g_0^{(2k+1)} \sin(2k+1)\theta.$$

Deuxième type de conditions. — On donne les valeurs de la dérivée normale de ψ sur les côtés de l'angle, soit

$$(11)\qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\theta=0} = \frac{1}{r}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)_{\theta=0} = f(r), \qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\theta=\alpha} = -\frac{1}{r}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)_{\theta=\alpha} = g(r).$$

Les dérivées normales sont prises suivant les vecteurs unitaires $\vec{n}$ de la figure. En portant un développement du type (3) dans (11) on obtient

$$(12)\qquad B_n = f_0^{(n-1)}, \qquad A_n = \frac{f_0^{(n-1)}\cos(n\alpha) + g_0^{(n-1)}}{\sin(n\alpha)}.$$

Toutefois cette expression (12) ne convient pas quand

$$\sin(n\alpha) = 0 \qquad \text{ou} \qquad n\alpha = p\pi \quad (p \text{ entier}).$$

Il faut alors remplacer les termes de (3) par

$$(13)\qquad \frac{r^n}{n!}[A_n F(n) + B_n \sin(n\theta)].$$

avec

$$(14)\qquad F(n) = \theta \sin(n\theta) - \operatorname{Log} r \cos(n\theta);$$

On trouve alors

$$(15)\qquad B_n = f_0^{(n-1)}, \qquad A_n = -\frac{1}{\alpha}\left[\frac{g_0^{(n-1)}}{\cos(n\alpha)} + f_0^{(n-1)}\right].$$

A ces solutions on peut en ajouter d'autres dont les dérivées normales s'annulent sur les deux côtés de l'angle, soit

$$(16)\qquad \sum_{n=1}^{\infty} A_n r^{n\frac{\pi}{\alpha}} \cos\left(n\frac{\pi}{\alpha}\theta\right).$$

Troisième type de conditions. — Ce sont des conditions mixtes où l'on donne la fonction sur l'un des côtés et sa dérivée normale sur l'autre, soit

$$(17) \qquad \psi_{\theta=0}=f(r), \qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\theta=\alpha}=-\frac{1}{r}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)_{\theta=\alpha}=g(r).$$

En portant un développement du type (3) dans (17) on obtient

$$(18) \qquad A_n=f_0^{(n)}, \qquad B_n=\frac{f_0^{(n)}\sin(n\alpha)-g_0^{(n-1)}}{\cos(n\alpha)}.$$

Cette expression (18) n'est plus valable pour

$$(19) \qquad \cos(n\alpha)=0 \quad \text{ou} \quad n\alpha=\left(p+\frac{1}{2}\right)\pi \quad (p \text{ entier}).$$

Il faut alors remplacer les termes du développement (3) par

$$(20) \qquad \frac{r^n}{n!}[A_n\cos(n\theta)+B_n G(n)],$$

où $G(n)$ est toujours donné par (7).

Les conditions (17) donnent alors

$$(21) \qquad A_n=f_0^{(n)}, \qquad B_n=-\frac{1}{\alpha}\frac{g_0^{(n-1)}}{\sin(n\alpha)}.$$

On peut enfin ajouter à ces solutions, des solutions qui s'annulent pour $\theta=0$ et dont la dérivée normale est nulle pour $\theta=\alpha$, soit

$$(22) \qquad \sum_{n=0}^{\infty}A_n\sin\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{\alpha}\theta.$$

(*) Séance du 6 novembre 1961.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un exemple de fonctions aléatoires de covariance stationnaire modulo* T. Note de M. **Bui Trong Lieu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit $\{ X_t, t \in \mathfrak{T} \}$ une fonction aléatoire définie sur un espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{A}, \Pr)$, indicée par le temps t, et à valeurs dans C. $\mathfrak{T}$ peut être R ou Z.

Définition. — $\{ X_t, t \in \mathfrak{T} \}$ *est dite de covariance stationnaire modulo* T *si* $\exists$ *une constante* $T \in \mathfrak{T}_+$, *une fonction numérique à valeurs entières* k : $\mathfrak{T} \times \mathfrak{T} \to Z$, *telles que* $EX_t \overline{X}_{t+\tau} = r[\tau + k(t, \tau) T]$.

Nous désignons par Z^* l'ensemble des valeurs prises par $k(t, 0)$.

Signalons les propriétés élémentaires suivantes, qui sont d'ailleurs évidentes :

a. $r(nT) \geq 0, \forall n \in Z^*$; $r[\tau + k(t, \tau)T] = r[-\tau + k(t + \tau, -\tau)T]$; $r(.)$ est définie positive.

b. Toute fonction r à valeurs complexes des variables réelles t et t', de la forme $r[t - t' + k(t, t - t')T]$, où $k(.)$ est à valeurs entières, et qui est définie positive, est la covariance d'une fonction aléatoire de covariance stationnaire modulo T.

c. La somme de deux fonctions aléatoires non corrélées, et de covariance stationnaire modulo T, l'une d'elles étant de plus stationnaire du premier ordre, est une fonction aléatoire de covariance stationnaire modulo T, si et seulement si dans leur définition, $k_1 \equiv k_2$.

d. Soit $\{ X_t, t \in R \}$ réelle de covariance stationnaire modulo T. Elle est continue en moyenne quadratique si : (i) $\forall t \in R$, $k(t, 0) = \text{Cte}$, et $\exists$ un voisinage $\mathcal{V}_t$ de $\tau = 0$ tel que $k(t, \tau) = \text{Cte}$, $\forall \tau \in \mathcal{V}_t$; (ii) $r(.)$ est continue aux points nT, $\forall n \in Z^*$.

Donnons maintenant un exemple : soit $\{ \tilde{X}_t, t \in R \}$ une fonction aléatoire réelle, de covariance stationnaire, avec $E\tilde{X}_t \tilde{X}_{t+\tau} = r(\tau)$. Soit $T \in R_+$ une constante > 0 et $\{ Y_t, t \in R_+ \}$ la fonction aléatoire définie de la façon suivante :

$$Y_t = \tilde{X}_t \quad \text{pour} \quad 0 \leq t < T,$$
$$Y_{t+T} = Y_t \quad \text{pour} \quad t \geq T.$$

Proposition 1. — *La fonction aléatoire* $\{ Y_t, t \in R_+ \}$ *définie ci-dessus est une fonction aléatoire de covariance stationnaire modulo* T, *avec*

$$k(t, \tau) = -\left[\frac{\tau}{T}\right] I_{A_1}(t, \tau) - \left(\left[\frac{\tau}{T}\right] + 1\right) I_{A_2}(t, \tau) - \left(\left[\frac{\tau}{T}\right] - 1\right) I_{A_3}(t, \tau),$$

I_E *désignant l'indicateur de* E, *et* $[x]$ *la partie entière de* $x \in R$; où

$$A_i = \left\{ (t, \tau) : \left(\left[\frac{\tau}{T}\right] + \delta_i\right) T - \tau \leq t - \left[\frac{t}{T}\right] T < \left(\left[\frac{\tau}{T}\right] + \delta_i + 1\right) T - \tau \right\}$$

avec

$$\delta_1 = 0, \quad \delta_2 = 1, \quad \delta_3 = -1.$$

On appelle $\{ Y_t, t \in R_+ \}$ la fonction aléatoire de covariance stationnaire modulo T associée à la fonction aléatoire $\{ \tilde{X}_t, t \in R \}$.

Soit $\{ X_t, t \in R_+ \}$ une fonction aléatoire de covariance stationnaire modulo T, réelle, mesurable. Posons

$$\gamma_\tau^{(U)} = \frac{1}{U} \int_0^U X_t X_{t+\tau} \, dt.$$

Rappelons que si $\forall \tau \in R$, la famille de variable aléatoire $\{ \gamma_\tau^{(U)}, U \in R_+ \}$ est telle que $\gamma_\tau = \lim_{U \to +\infty} \text{p. s. } \gamma_\tau^{(U)}$ existe, et que $\lim_{U \to +\infty} E \gamma_\tau^{(U)} = E \gamma_\tau$, alors la fonction $\Phi(\tau) = \lim_{U \to \infty} 1/U \int_0^U r[\tau + k(t, \tau) T] \, dt$ est définie positive. On l'appellera fonction de corrélation généralisée de $\{ X_t, t \in R_+ \}$. Dans le cas particulier où $k(t, \tau) = \text{Cte}$, on a bien $\Phi(\tau) = r(\tau)$.

Proposition 2. — *La fonction de corrélation généralisée de* $\{ Y_t, t \in R_+ \}$ *vaut*

$$\Phi(\tau) = \left(1 - \frac{|\tau_0|}{T}\right) r(\tau_0) + \frac{|\tau_0|}{T} r(T - |\tau_0|),$$

où $\tau_0 = \tau - [\tau/T] T$. *De plus,* Φ *est périodique :* $\Phi(\tau) = \Phi(\tau + nT)$ *et* Φ *est paire :* $\Phi(\tau) = \Phi(-\tau)$.

Nous savons que si la fonction de corrélation généralisée Φ est continue pour $\tau = 0$, alors $\exists$ une fonction $F(\lambda)$ monotone, non décroissante bornée, telle que $\Phi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i2\pi\lambda\tau} dF(\lambda)$. $F(\lambda)$ est appelée fonction spectrale généralisée. Sa densité par rapport à la mesure de Lebesgue $d\lambda$ s'appelle densité spectrale généralisée.

Proposition 3. — *Quelle que soit la fonction aléatoire réelle, de covariance stationnaire, continue en moyenne quadratique, donnée, sa fonction aléatoire de covariance stationnaire modulo* T *associée possède toujours une fonction spectrale généralisée, mais ne possède jamais de densité spectrale généralisée. Plus précisément,*

$$\Phi(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \cos 2\pi \frac{n}{T} \tau \left[G\left(\frac{n+1}{T}\right) - G\left(\frac{n}{T}\right) \right].$$

Proposition 4. — *La fonction spectrale* $F_1(\lambda)$ *d'une fonction aléatoire réelle* $\{ \tilde{X}_t, t \in R \}$ *continue en moyenne quadratique et de covariance stationnaire étant donnée, la fonction spectrale généralisée* $G(\lambda)$ *de la fonction aléatoire de covariance stationnaire modulo* T *associée* $\{ Y_t, t \in R_+ \}$ *s'exprime en fonction de* $F_1(\lambda)$ *à l'aide de la formule suivante :*

$$G\left(\frac{n+1}{T}\right) - G\left(\frac{n}{T}\right) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} (1 - \cos 2\pi\lambda T) \times \left[\frac{1}{(\lambda T + n)^2} + \frac{1}{(\lambda T - n)^2} \right] dF_1(\lambda) \qquad \text{pour } n \geq 1,$$

et

$$G(1) - G(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{1 - \cos 2\pi\lambda T}{(\lambda T)^2} dF_1(\lambda) \qquad \text{pour } n = 0.$$

Supposons maintenant que $F_1(\lambda)$ possède une densité spectrale $f(\lambda)$. Soit f_θ^* un estimateur de f construit d'après des observations de $\{\tilde{X}_t,\ t \in R\}$ durant l'intervalle $[0, \theta]$. L'estimateur f_θ^* est dit convergent de l'ordre de $\theta^{2\alpha}$ si, $\forall \lambda \in R_+$,

$$\limsup_{\theta \to \infty} \theta^\alpha \| f_\theta^*(\lambda) - f(\lambda) \| = C(\lambda),$$

$\|.\|$ désignant la norme dans $L_2(\Omega, \mathfrak{A}, \Pr)$. Pour la fonction spectrale généralisée, posons

$$\mathcal{F}\left(\frac{n}{T}\right) = G\left(\frac{n}{T}\right) - G\left(\frac{n-1}{T}\right).$$

G_θ^*, estimateur exprimé en fonction de f_θ^*, est dit convergent de l'ordre de $\theta^{2\alpha}$ si $\limsup_{\theta \to \infty} \theta^\alpha \| \mathcal{F}_\theta^*(n/T) - \mathcal{F}(n/T) \| = h(n)$ fini.

PROPOSITION 5. — *Si f_θ^* est convergent de l'ordre de $\theta^{2\alpha}$, et si $C(\lambda)$ est tel que $\forall n \in N$,*

$$\int_0^\infty \frac{1 - \cos 2\pi\lambda T}{(\lambda T - n)^2} C(\lambda)\, d\lambda < \infty,$$

alors G_θ^* est convergent de l'ordre de $\theta^{2\alpha}$.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Caractéristiques d'un test binomial séquentiel avec échantillonnage par groupes.* Note (*) de M. **Jean Méric**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans plusieurs Notes déjà publiées, nous avons établi une méthode permettant de calculer simplement la fonction d'efficacité et le nombre moyen d'observations du test binomial de Wald, et montré que cette méthode pouvait s'appliquer à l'étude de problèmes de marche au hasard dans le plan plus généraux. Le présent travail constitue une application à l'étude du test binomial séquentiel avec échantillonnage par groupes, et non unité par unité.

Considérons le test binomial de Wald T [1] dont les droites caractéristiques ont pour équations : $ay - bx = k_1$; $ay - bx = -k_2$; a et b désignant des entiers positifs premiers entre eux. Les bords B_x et B_y limitant la bande caractéristique de ce test sont décomposables en éléments superposables par translations de composantes λa, λb. Dans le cas où l'échantillonnage s'effectue unité par unité, nous avons donné, dans des travaux antérieurs [*cf.* [1]] une méthode matricielle pour calculer la fonction d'efficacité L (p). Une simple lecture du graphique permet d'écrire l'équation matricielle,

$$A(w)\left\{\frac{L_i}{\varpi_i}\right\}=\sum_{i=1}^{\infty} w^r\{K(A_{-r,i})\}; \qquad w=p^a q^b$$

et l'on a

$$L(p)=[\varpi_1, \varpi_2, \ldots, \varpi_n]\left\{\frac{L_i}{\varpi_i}\right\}.$$

La fonction d'efficacité n'est plus la même lorsque l'échantillonnage s'effectue par groupes de taille n. Nous allons montrer que le même procédé permet de calculer la fonction d'efficacité du test ainsi modifié. Nous utiliserons, pour exposer la méthode, le cas particulier $a = 3$, $b = 5$, $k_1 = k_2 = 17$. La fonction d'efficacité a déjà été calculée pour un échantillonnage unité par unité [1b]. Sur le graphique de la figure, les bords B_x et B_y de la bande caractéristique correspondante sont tracés en traits discontinus. Supposons maintenant que l'échantillonnage s'effectue par groupes de $a + b = 8$ unités. Le point d'échantillon ne progresse plus par sauts d'amplitude unité, mais se déplace en passant d'un point de la droite $x + y = 8\lambda$ à un point de la droite $x + y = 8(\lambda + 1)$.

Nous allons montrer que le test T avec échantillonnage par groupe de 8 a même fonction d'efficacité que le test T′ avec échantillonnage unité par unité, dont la bande caractéristique est limitée par les bords B'_x et B'_y tracés en traits forts sur la figure. Les lignes B'_x et B'_y sont obtenues en menant des parallèles aux axes par tous les points de B_x et B_y tels que $x + y = 8\lambda$ (nombre d'observations multiple entier de $a + b$). En effet, le test T ne peut prendre fin qu'après un nombre d'observations multiple

de 8. Or si, dans le test T′, le point échantillon traverse B'_x ou B'_y après $8\lambda + \mu$ observations ($0 < \mu \leqq 8$), il a quitté la bande caractéristique du test T et ne saurait y revenir après $8\lambda + 8$ observations. Si, par contre, entre les observations $8\lambda + 1$ et $8\lambda + 8$ le point-échantillon a suivi un trajet tout entier situé entre B'_x et B'_y, il est encore dans la bande caractéristique du test lors de la $(8\lambda + 8)^{\text{ième}}$ observation. On sait calculer la fonction d'efficacité du test T′. La simple lecture du graphique permet d'écrire

$$L(A_{-1,j}) = 0; \qquad K(A_{-2,1}) = 1; \qquad K(A_{-2,2}) = -7; \qquad K(A_{-2,3}) = 21,$$

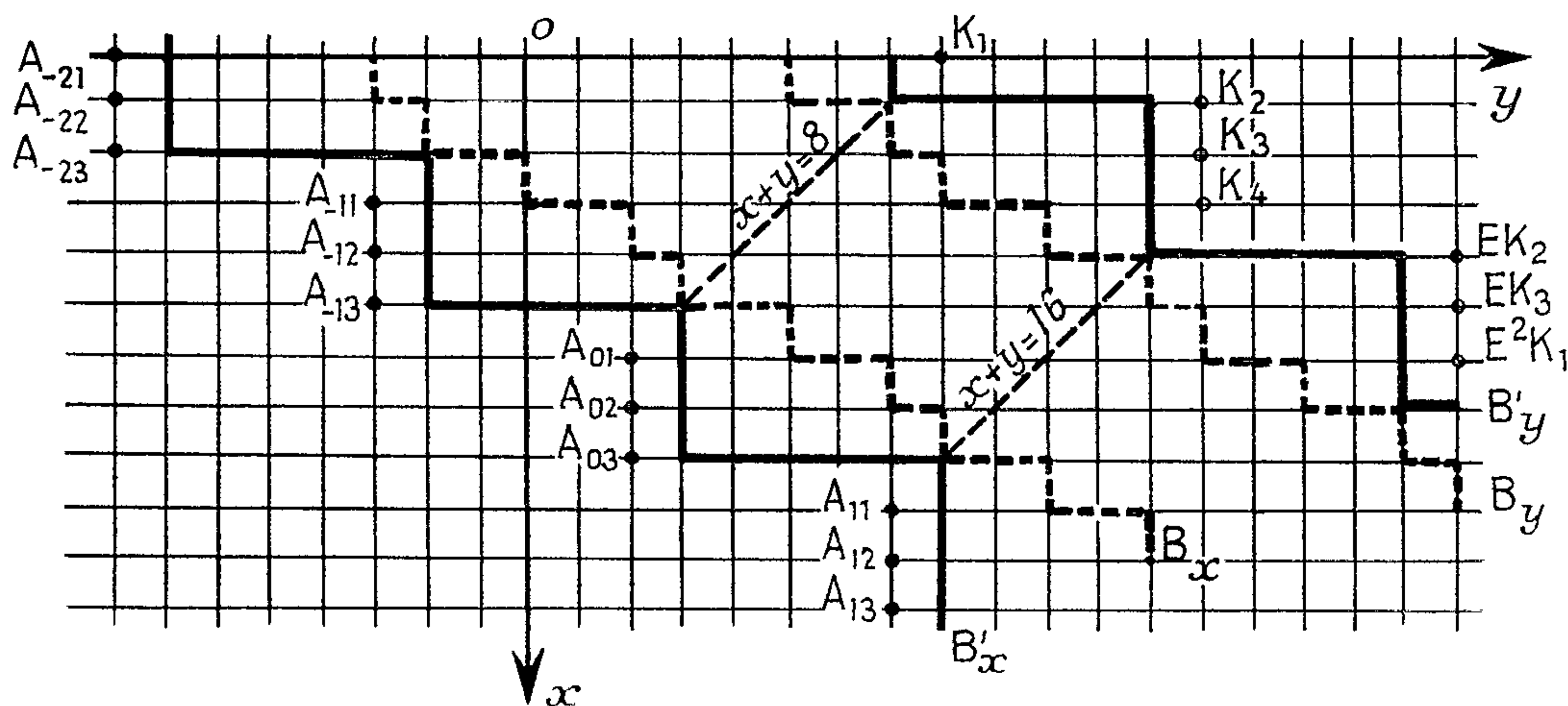
puis,

$$\begin{bmatrix} (w^2 - 120w) & (105w - 252) & (-15w + 210) \\ (-15w^2 + 210w) & (w^2 - 455w + 210) & (105w - 252) \\ (105w^2 - 252w) & (-20w^2 + 1365w - 120) & (w^2 - 455w + 210) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \dfrac{L_1}{\varpi_1} \\ \dfrac{L_2}{\varpi_2} \\ \dfrac{L_3}{\varpi_3} \end{bmatrix} = w^2 \begin{bmatrix} 1 \\ -7 \\ 21 \end{bmatrix},$$

avec

$$\varpi_1 = p^8; \qquad \varpi_2 = p^{13} q; \qquad \varpi_3 = p^{13} q^2.$$

Ce système résolu donne L_1/ϖ_1, L_2/ϖ_2, L_3/ϖ_3, d'où $L(p)$.



On sait calculer ensuite l'espérance mathématique du nombre d'observations $E'_p(n)$ pour le test T′ [*cf.* ([1c])]. On en déduit aisément le nombre moyen d'observations $E_p(n)$ du test T. En effet, L_1 est la probabilité que le test T′ prenne fin en un point tel que $x + y = 8\lambda$; L_2 la probabilité que T′ prenne fin en un point tel que $x + y = 8\lambda - 2$; L_3 la probabilité que T′ prenne fin en un point tel que $x + y = 8\lambda - 1$. Or le test T se termine toujours en un point tel que $x + y = 8\lambda$. Donc

$$E_p(n) - E'_p(n) + 0 . L_1 + 2 . L_2 + 1 . L_3.$$

Si nous avions pratiqué un test T avec échantillonnage par groupes de quatre nous aurions été amené à étudier le test T″ pour lequel les bords B''_x et B''_y sont obtenus en menant des parallèles aux axes par tout point de B_x et B_y tel que $x + y = 4$.

La méthode se généralise. Le test binomial T avec échantillonnage par groupes de taille N a même fonction d'efficacité que le test T′ avec échantillonnage unité par unité, dont les bords B'_x et B'_y sont obtenus en menant des parallèles aux axes par les points de B_x et B_y tels que $x + y = N\lambda$ (multiple entier de N). B'_x et B'_y sont décomposables en éléments se superposant par translations de composantes $ka/(a + b)$, $kb/(a + b)$, k désignant le plus petit commun multiple de $a + b$ et de N. La fonction d'efficacité de T′ se calcule alors par la méthode déjà indiquée, ainsi que le nombre moyen d'observations $E'_p(n)$. Quant au nombre moyen d'observations du test T, il a pour expression

$$E_p(n) = E'_p(n) + \sum_{i=1}^{\frac{ka}{a+b}} n_i L_i,$$

L_i désignant la probabilité que T′ se termine en un point tel que

$$x + y = N\lambda - n_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, N).$$

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) Pour les définitions et notations, se référer à : *a. Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1377; *b. Comptes rendus*, 246, 1958, p. 884; *c. Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3111.

ÉLASTOPLASTICITÉ. — *Sur les ondes de choc plastiques en milieu indéfini isotrope.* Note de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous montrons, qu'à moins d'entrer dans l'analyse détaillée des déformations pendant toute la durée du choc, on ne peut étudier que deux types d'ondes de choc plastiques : les ondes longitudinales et des ondes quasi transversales. Nous étendons ensuite aux ondes longitudinales dans un solide plastique la théorie classique d'Hugoniot pour les ondes de choc dans un fluide.

A. Soit v_i les coordonnées de la vitesse, ε_{ij} celles du tenseur de déformation, l'état de référence étant celui de la région (1) située en avant de l'onde, σ_{ij} celles du tenseur des contraintes, s_{ij} celles du déviateur des contraintes, $p = -(1/3)\sum_i \sigma_{ii}$ la pression moyenne, ρ la masse volumique, T la température, Ω la célérité de l'onde par rapport à la matière dans la région (1). On prend pour direction Ox_1 celle de la normale à l'onde au point étudié.

Les déformations étant supposées petites, les conditions de compatibilité cinématique donnent, le crochet désignant la discontinuité d'une grandeur quand on passe de la région (1) à la région (2) :

$$(1) \quad [\varepsilon_{11}] = -\frac{[v_1]}{\Omega}, \qquad 2[\varepsilon_{12}] = -\frac{[v_2]}{\Omega}, \qquad 2[\varepsilon_{13}] = -\frac{[v_3]}{\Omega}, \qquad [\varepsilon_{22}] = [\varepsilon_{23}] = [\varepsilon_{33}] = 0.$$

L'équation de continuité et le théorème de la quantité de mouvement donnent

$$(2) \qquad \left[\frac{1}{\rho}\right] = -\frac{[v_1]}{\rho_1 \Omega},$$

$$(3) \qquad [\sigma_{1i}] = -\rho_1 \Omega [v_i].$$

Adoptons le critère d'écoulement de von Misès, généralisé pour le cas où T est variable sous la forme

$$f(s_E, T) = k,$$

où $s_E = \sqrt{\sum_{i,j} s_{ij}^2}$ et k dépend de l'écrouissage.

Les contraintes et les déformations sont alors liées par :

a. l'équation d'état :

$$(4) \qquad F(p, \rho, T) = 0;$$

b. les relations de Prandtl-Reuss (généralisées) :

$$(5) \qquad \dot{\varepsilon}_{ij} - \frac{\dot{\theta}}{3}\delta_{ij} = \frac{\dot{s}_{ij}}{2\mu} + g(f, T)\frac{\partial f}{\partial s_{ij}}\dot{f},$$

où

$$\theta = \sum_k \varepsilon_{kk}, \qquad \frac{\partial f}{\partial s_{ij}} = \frac{s_{ij}}{s_E}.$$

La forme différentielle des relations (5) exige en général qu'on suive les variations simultanées des différentes grandeurs physiques pendant toute la durée du choc. Mais supposons que le déviateur reste proportionnel à un tenseur fixe ($s_{ij} : s_E = \text{Cte}$). Dans ce cas les relations (5) s'intègrent sous la forme :

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \frac{\theta}{3}\delta_{ij} = \frac{s_{ij}}{s_E}\left(\frac{s_E}{2\mu} + \int g(f, T)\, df\right) \tag{6}$$

Par conséquent :

$$[e_{ij}] = \psi^{-1}[s_{ij}], \qquad \text{avec} \quad \psi^{-1} = \frac{1}{2\mu} + [s_E]^{-1}\int_1^2 g(f_1 T)\, dj. \tag{7}$$

En exprimant les $[e_{ij}]$ au moyen des relations (1), il vient

$$(a) \qquad [s_{11}] = -\frac{2\psi}{3\Omega}[v_1], \qquad [s_{12}] = -\frac{\psi}{2\Omega}[v_2], \qquad [s_{13}] = -\frac{\psi}{2\Omega}[v_3];$$

$$(b) \qquad [s_{22}] = [s_{33}], \qquad [s_{23}] = 0.$$

Les relations (b) montrent déjà le caractère particulier des ondes envisagées. En outre, en éliminant $[s_{11}]$, $[s_{12}]$, $[s_{13}]$ entre les relations (a) et (3), on obtient

$$\left(\rho_1\Omega^2 - \frac{2}{3}\psi\right)[v_1] = \Omega[p], \tag{8}$$

$$(2\rho_1\Omega^2 - \psi)[v_2] = (2\rho_1\Omega^2 - \psi)[v_2] = 0. \tag{9}$$

Si $\psi \neq 2\rho_1\Omega^2$, on a d'après (9) une onde longitudinale.

Si $\psi = 2\rho_1\Omega^2$ et si l'on néglige les variations de température, les équations (2), (4), (8) entraînent : $[v_1] = [p] = [\rho] = 0$: on a une onde transversale. En réalité le travail dissipé dans la déformation plastique produit une légère élévation de température : l'onde est donc seulement quasi transversale.

Les équations précédentes doivent être complétées par une équation thermodynamique. On applique le premier principe de la thermodynamique en supposant le phénomène globalement adiabatique. L'expression de l'énergie interne spécifique U dans l'état σ_{ij}, T se déduit de son expression supposée connue dans l'état p, T de la façon suivante. On peut passer de l'état p, T à l'état σ_{ij}, T par une déformation élastique à température et volume constants. Dans cette transformation l'entropie ne varie pas et $d\sigma_{ij} = 2\mu\, d\varepsilon_{ij}$, d'où

$$U(\sigma_{ij}, T) = U(p, T) + \frac{1}{4\mu\rho}\sum_{i,j} s_{ij}^2. \tag{10}$$

B. Nous étudions maintenant les ondes longitudinales sans supposer les déformations infiniment petites et pour un critère d'écoulement quelconque.

Toutefois, nous supposons que la déformation plastique laisse le volume invariant, de sorte que l'équation d'état reste valable. La condition d'écoulement peut se mettre sous la forme

$$n - p = \pm g(p, \varpi), \qquad \text{où} \quad n = -\sigma_{11}, \qquad \varpi = \rho^{-1}, \tag{11}$$

le signe + correspondant aux ondes de compression ($n > p$).

On peut alors suivre la même marche que pour un fluide, le seul changement étant le remplacement de p par n dans les équations. En particulier, l'équation de l'énergie peut être écrite :

$$U(n_2, \varpi_2) - U(n_1, \varpi_1) + \frac{n_1 + n_2}{2}(\varpi_2 - \varpi_1) = 0. \qquad (12)$$

Soit M le point de coordonnées ϖ, n. L'état (1) étant supposé connu, l'équation (12) situe M_2 sur une courbe (D) qui généralise l'adiabatique « dynamique » d'Hugoniot et la solution se poursuit comme dans le cas d'un fluide. (D) est osculatrice en M_1 à l'adiabatique « statique » de M_1, courbe (S) définie par $dU + n\,d\varpi = 0$, où n est donné par (11). Cependant les deux courbes ne coïncident pas; ceci provient des échanges de chaleur par conduction à l'intérieur de l'onde de choc (le phénomène n'est que globalement adiabatique) et d'éventuels effets de viscosité négligés dans l'équation (11).

L'onde n'est stable que si la pente de la corde $M_1 M_2$ est supérieure en valeur absolue à celle de la tangente à (S) en M_1.

AÉRODYNAMIQUE. — *Contribution à l'étude des déflecteurs de bord de fuite d'aile.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro, Albert Claria** et Mlle **Paulette Hérault**, transmise par M. Léopold Escande.

Les dispositifs de volets type Wagner ou déflecteur ont fait l'objet de recherches, certaines assez récentes tant aux États-Unis [1] qu'en Allemagne [2].

Ces études concernent généralement l'utilisation de ces volets en tant qu'organes mobiles et directionnels en tangage et en roulis.

Nous avons étudié en soufflerie ce même système de volets comme dispositif fixe en les plaçant sur toute l'envergure et au bord de fuite d'un profil d'aile rectangulaire défini par la figure 1.

Nos recherches ont consisté à déterminer expérimentalement l'influence des déflecteurs sur les caractéristiques Cz (i), Cz (Cx) et Cm (i) du profil ainsi équipé. Nous avons limité le champ de nos expériences à l'étude en veine libre à $V = 40$ m/s du profil d'allongement

$$\lambda = 3, 4, 5, 6, 7, 8 \text{ et } 9.$$

Les hauteurs $h_1 = h_2$ des déflecteurs sont comprises entre o et 20 mm.

Les résultats expérimentaux nous conduisent aux conclusions suivantes :

1. Caractéristiques Cz (i). — Quel que soit l'allongement ou la hauteur des déflecteurs les caractéristiques ne sont linéaires que dans une faible plage d'incidence $i = \pm 6°$. La variation de $d\text{Cz}/di$ suit la loi normale de Prandtl sur l'allongement.

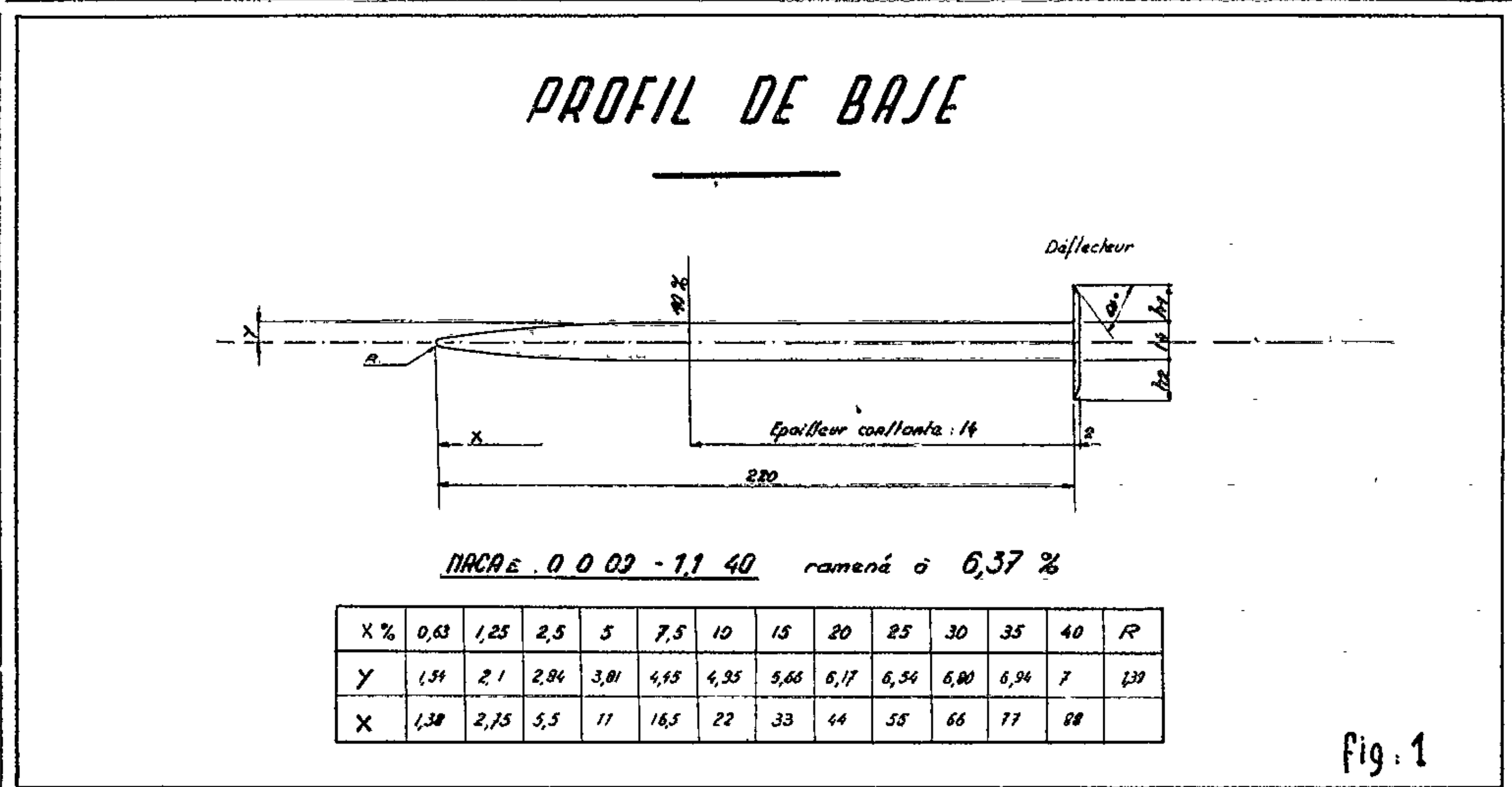
2. Caractéristiques Cz (Cx). — *a*. La loi de variation de Cx est inverse de celle suivie par un profil équipé de volets classiques. Pour un même déflecteur le Cx minimal croît dans de très fortes proportions, au fur et à mesure que l'allongement augmente (*fig.* 2). Il semble que ce phénomène soit dû à l'influence de l'alimentation du sillage aval, par le tourbillon marginal d'extrémité d'aile. Cette alimentation est d'autant plus sensible que l'allongement est faible [3].

Lorsqu'on passe à l'allongement infini en disposant la maquette entre panneaux, l'aval n'est plus alimenté et le Cx ($i = 0$, Cz $= 0$) atteint sa valeur maximale.

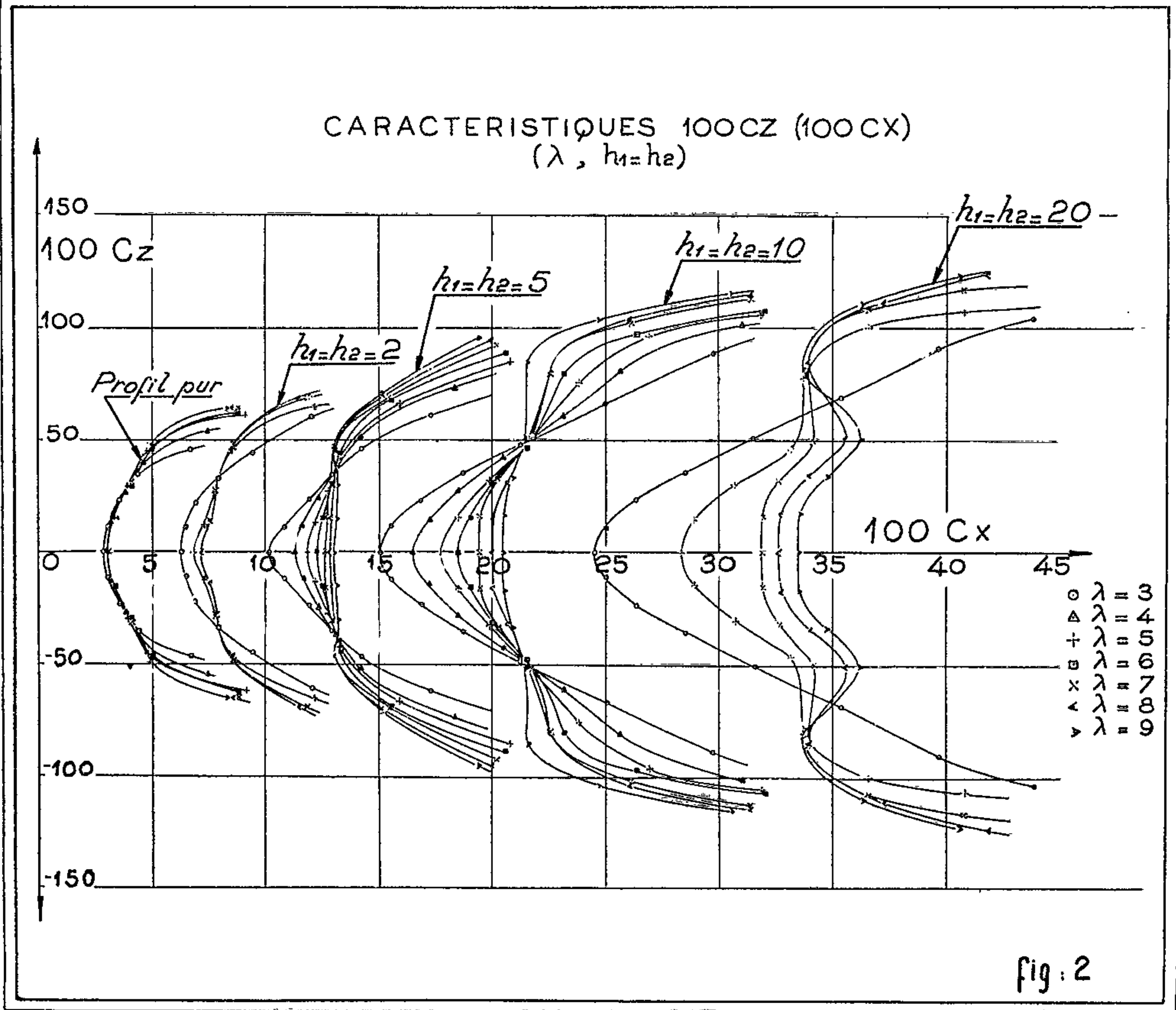
b. Pour un allongement déterminé, nous considérons la variation de

$$\Delta\text{C}x = \text{C}x(\text{profil} + \text{déflecteur}) - \text{C}x(\text{profil seul}),$$

ΔCx étant ramené à la surface des déflecteurs $S' = L(h_1 + h_2)$ pour la condition $i = 0$, Cz $= 0$. On constate que ΔCx reste constant pour les valeurs de $h_1 = h_2$ comprises entre o et 3 mm. Au-delà de 3 mm ΔCx décroît suivant des lois qui s'écartent de la linéarité au fur et à mesure que $h_1 = h_2$ augmente.



X %	0,63	1,25	2,5	5	7,5	10	15	20	25	30	35	40	R
Y	1,54	2,1	2,84	3,81	4,45	4,95	5,66	6,17	6,54	6,80	6,94	7	1,39
X	1,38	2,75	5,5	11	16,5	22	33	44	55	66	77	88	



3. Caractéristiques C*m* (*i*). — En assimilant la variation de stabilité à celle de la position du foyer aérodynamique on constate :

a. pour un même type de déflecteur, la position du foyer évolue très peu en fonction de l'allongement;

b. pour un allongement déterminé $\lambda = 7$ par exemple, la position du foyer $x_{f/l}$ varie linéairement de 26 % (profil pur) à 21 % (déflecteurs

de $h_1 = h_2 = 3$ mm). Au-delà de $h_1 = h_2 = 3$ mm, x_{fl} augmente pour atteindre des valeurs supérieures à 32 % (maximum : 32,7 % pour $h_1 = h_2 = 15$ mm).

Conclusions. — *Caractéristiques unitaires de portance* $Cz = f(i)$. — La linéarité des caractéristiques diminue lorsqu'on augmente la hauteur des déflecteurs. La valeur optimale paraît être $10 \text{ mm} < h_1 = h_2 < 15$ mm.

Polaires $Cz(Cx)$ *caractéristiques unitaires de traînée* $Cx(i)$. — Suivant qu'on désire une traînée importante ou non, l'allongement du plan devra être choisi en conséquence. Entre $\lambda = 3$ et $\lambda = 9$ pour $h_1 = h_2 = 10$ mm, l'écart relatif de variation du Cx est de l'ordre de 25 %.

Caractéristiques de tangage $Cm(i)$. — Au-delà d'une certaine valeur $h_1 = h_2 = 3$ mm le système semble intéressant du fait du recul du foyer (pentes des courbes $Cm(i)$ augmentées].

Remarque. — En assimilant le profil pur à une plaque plane parallèle à la vitesse, et étant donné que les rayons de courbure sont grands par rapport à l'épaisseur de la couche limite, un calcul simple permet de calculer l'épaisseur de celle-ci au droit du bord de fuite de l'aile. Le cas d'expérimentation étudié donne pour ce calcul la valeur

$$\delta = 3,22 \text{ mm}.$$

Cette dimension correspond sensiblement (aux erreurs de montage d'expérimentation et de calcul près) à la valeur caractéristique $h_1 = h_2 = 3$ mm, valeur pour laquelle les caractéristiques de traînée (rapportées à la surface des déflecteurs) et de position du foyer, sont modifiées.

Une conclusion intéressante se dégage de ce résultat : les déflecteurs devront avoir une hauteur $h_1 = h_2 > \delta$.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) N.A.C.A. RM-L 57-608 *a*, septembre 1957; N.A.C.A. RM-A 57-126 *a*, décembre 1958; N.A.C.A. TN-D 236, avril 1960.

(2) Travaux du Professeur Herbert Wagner publiés par J. J. Henrici.

(3) *Influence de l'alimentation du sillage sur la traînée d'une plaque plane* L. Escande, (*Publ. scient. et techn. Min. Air*).

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un dispositif automatique à large bande de fréquence pour la mesure de la permittivité complexe des diélectriques.* Note (*) de MM. **André Lebrun** et **Francis Louage**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le dispositif à résonance décrit permet d'effectuer la mesure de permittivité complexe dans la bande 1 kHz-10 MHz sans changer d'appareillage de mesure et de cellule. Ce dispositif se prête à une automatisation à large bande de fréquence à une variable. Il affiche directement sous forme de tensions électriques la conductance et la capacité d'une cellule de mesure. Il est adapté à l'étude rapide du spectre hertzien des diélectriques et à l'étude d'anomalies à fréquence fixe.

Principe du dispositif à résonance. — Le schéma est donné sur la figure 1.

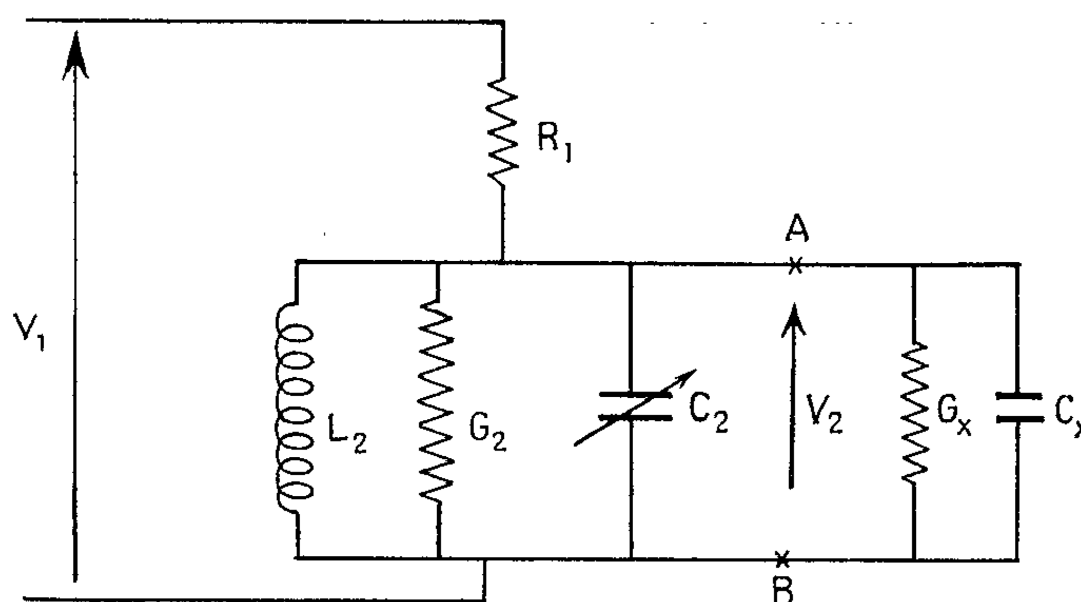


Fig. 1.

La tension de sortie s'exprime de la façon suivante :

$$V_2 = V_1 \frac{G_1}{G_1 + G_2 + G_x + j(B_2 + B_x)}.$$

Elle prend une valeur maximale lorsque $B_2 + B_x = 0$, c'est-à-dire

$$\omega(C_2 + C_x) = \frac{1}{L_2 \omega}.$$

La tension de sortie prend alors une valeur telle que

$$\frac{V_1}{V_2} - 1 = \frac{G_2 + G_x}{G_1}.$$

Avec $V_2 = \text{Cte} = 1$ V, la mesure de V_1 (en volts) donne directement :

$$G_2 + G_x = G_1(V_1 - 1).$$

La réalisation d'un équilibre avec et sans l'admittance inconnue permet de déterminer les éléments parallèles G_x et B_x.

Appareil à commande manuelle. — Il comprend un générateur stabilisé en amplitude (1 à 4 V), un atténuateur variable, un voltmètre électronique qui permet de mesurer V_1 et V_2 et le circuit à résonance (*fig.* 2).

L'utilisation des différentes conductances standard G_1 : 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} siemens permet de mesurer les conductances de 10^{-7} à 2.10^{-4} siemens.

La self L_2 est facilement interchangeable.

Les composantes G_x et C_x sont obtenues à mieux que 1 %, remarquons que la précision obtenue sur C_x dépend de l'acuité de la courbe de résonance (valeur de G_x) et que la précision sur G_x ne dépend que de la lecture de V_1 (V_2 = Cte).

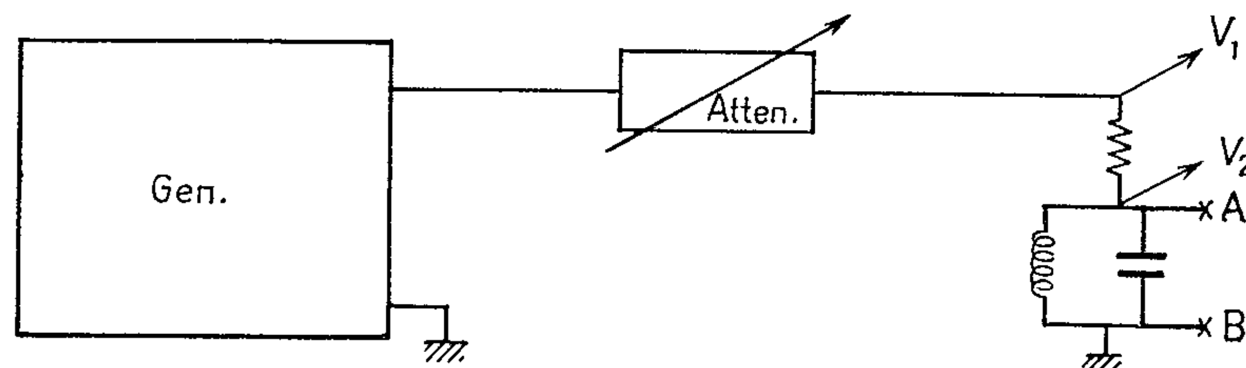


Fig. 2.

Pour augmenter la précision de mesure de la composante capacitive dans le cas des dipôles à fortes pertes il est commode de visualiser le déphasage V_2 par rapport à V_1. Il est nul à la résonance. L'utilisation d'un détecteur de phase permet encore d'augmenter cette précision.

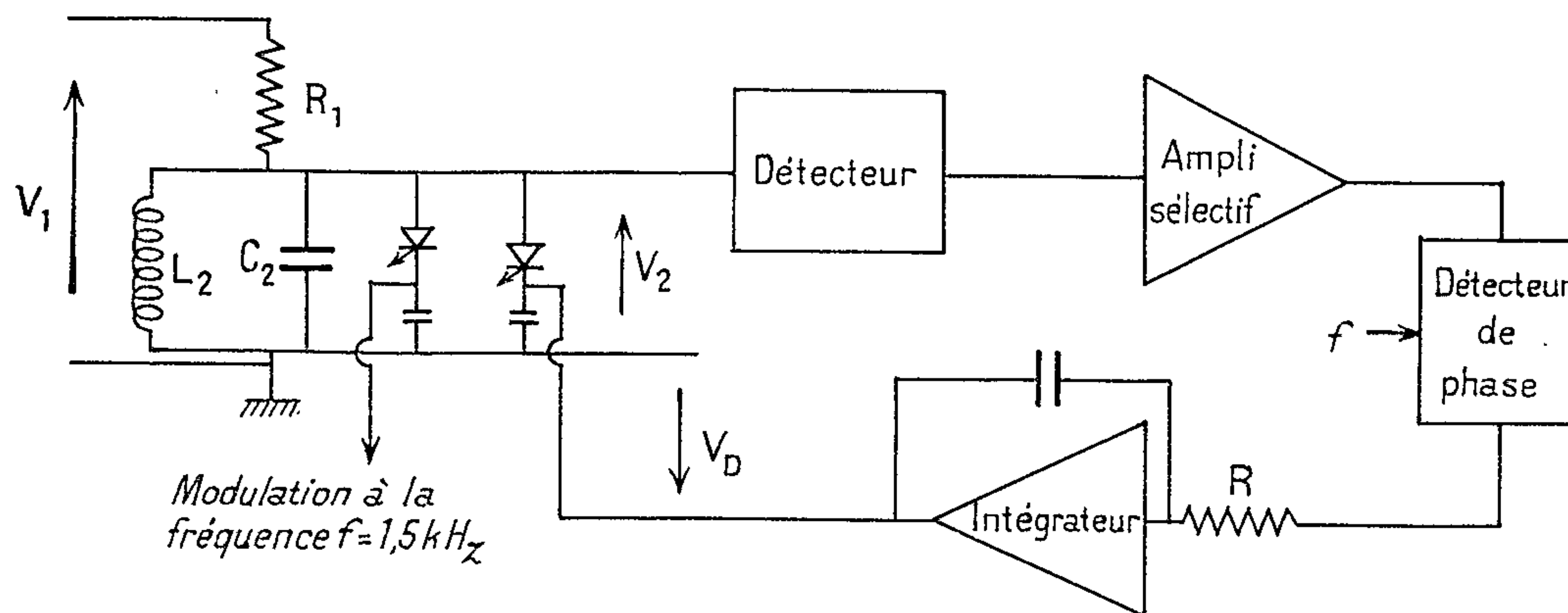


Fig. 3.

Appareil asservi électroniquement. — L'appareil est asservi à rester constamment à la résonance. Une petite partie de la capacité d'accord du circuit résonnant est modulée à fréquence fixe par une tension sinusoïdale. On obtient ainsi après détection un signal d'erreur dont la phase varie comme la dérivée de la courbe de résonance et s'annule à la résonance. Ce signal commande la capacité d'accord.

La modulation en capacité est réalisée à partir d'une diode à jonction « Varicap » placée en parallèle sur le circuit résonnant (tension de polarisation modulée en amplitude à fréquence fixe, 1,5 kHz).

Le signal détecté, amplifié sélectivement, appliqué à un détecteur de phase puis intégré, commande une seconde diode « Varicap » qui maintient le circuit à la résonance. La figure 3 donne le diagramme fonctionnel de la chaîne.

La valeur des éléments du dipôle inconnu est donnée par affichage des tensions V_D et V_2 proportionnelles à C_x et G_x.

Caractéristiques. — La fréquence de modulation de la diode reste constante, ce qui permet une automatisation dans une large bande de fréquence : 300 kHz-5 MHz.

La limite de 5 MHz est due au coefficient de qualité des diodes à jonction utilisées :

gamme de capacité : 50 pF;

gamme de conductance : 210^{-4} à 10^{-6} siemens.

La précision d'équilibre est de l'ordre de 10^{-3} et le temps de réponse du système asservi est inférieur à 0,1 s.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur quelques propriétés d'un circuit à réaction permettant l'extraction de la racine carrée.* Note (*) de MM. **James A. Burt** et **Igor Gumowski**, présentée par M. Charles Camichel.

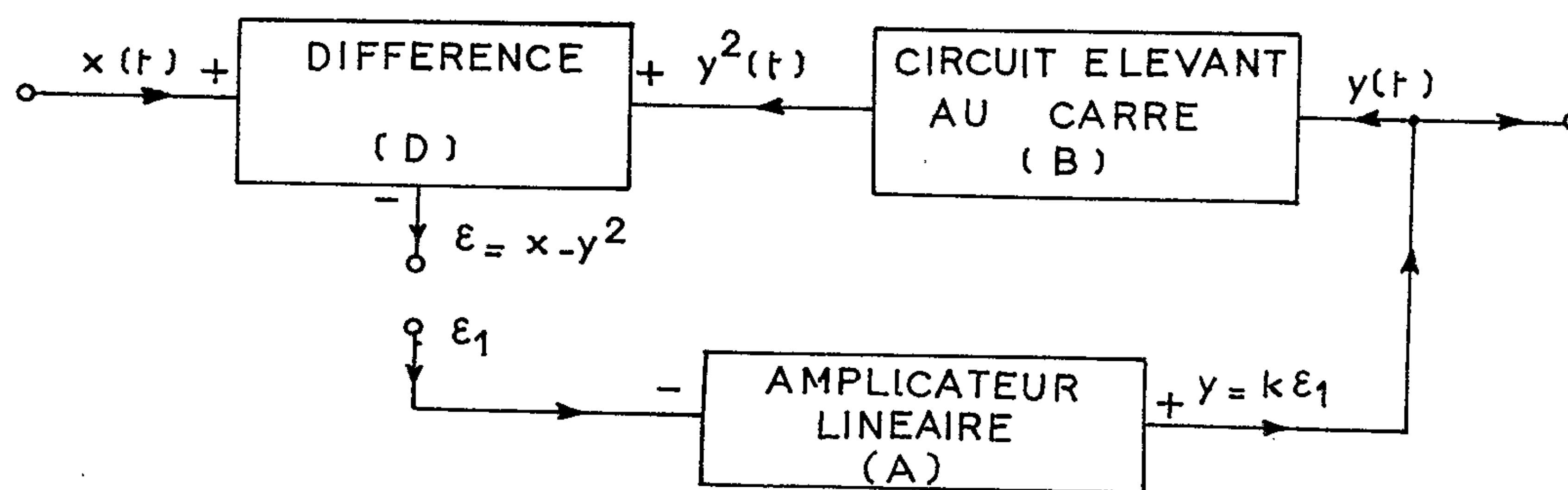
L'étude expérimentale et théorique montre qu'un circuit d'extraction de la racine carrée possède des propriétés essentiellement différentes de celles d'un circuit à réaction ordinaire.

L'extraction de la racine carrée d'un signal $x(t)$ peut s'obtenir en principe au moyen du schéma à réaction bien connu de la figure. En pratique, cependant, les circuits réalisant ce schéma sont instables pour la valeur du gain statique $|k|$ nécessaire pour assurer même une précision très modérée, comme par exemple une différence de 10 à 15 % entre $\sqrt{|x|}$ calculé théoriquement et $\sqrt{|x|}$ mesuré dans le circuit.

Pour déterminer les facteurs qui limitent si sévèrement la précision possible nous avons entrepris une étude de six réalisations différentes du schéma de la figure [1]. Cette étude a montré que quel que soit le principe technique utilisé pour sa réalisation le fonctionnement du circuit correspondant peut se décrire au moyen de l'équation différentielle.

$$y''(t)+\alpha y'(t)+\beta y(t)=\beta kx(t)-\beta k\sum_{i=0}^{n}\gamma_i[y(t)+\delta_i y'(t)]^i, \tag{1}$$

où k, α, β et γ_i, δ_i, $i=0, 1, \ldots, n$, sont des paramètres qui caractérisent respectivement la partie linéaire A et D et la partie non linéaire B.



Si $\varepsilon=\varepsilon_1$ et $|k|\gg 1$, $x-y^2=y/k\approx 0$ et l'on a $y\approx+\sqrt{|x|}$.

Indépendamment de sa structure technologique le circuit de la figure possède, entre autres, les propriétés expérimentales suivantes :

a. Lorsqu'on augmente le gain statique $|k|$ de l'amplificateur A, à partir d'une certaine valeur $k=k_0$, il y a instabilité prenant la forme d'oscillations auto-entretenues à haute fréquence.

b. Une réduction de la largeur de bande de l'amplificateur linéaire A, c'est-à-dire une réduction de son gain à haute fréquence, n'empêche généralement pas l'instabilité de se produire, contrairement aux circuits habituels.

c. Si $x(t) = h\,Y(t)$, $Y(t) = 1$ pour $t > 0$ et 0 pour $t < 0$, k étant une constante, la courbe $h = f(k_0)$ a une forme hyperbolique.

d. Un changement de polarité de l'amplificateur linéaire A n'a pratiquement aucun effet sur la stabilité, contrairement aux circuits habituels, linéaires ou non linéaires.

Les propriétés citées peuvent aussi se déduire de l'équation (1). En effet, posant $x(t) = h$ et $y(t) = z(t) + C$, C étant une racine de l'équation

$$\beta C = \beta k h - \beta k \sum_{i=0}^{n} \gamma_i C^i, \tag{2}$$

(1) se transforme en

$$z''(t) + \alpha z'(t) + \beta z(t) = \beta k h - \beta k \sum_{i=0}^{n} \gamma_i [C + z(t) + \delta_i z'(t)]^i. \tag{3}$$

L'équation (3) fut nommée par Ljapunov l'équation du mouvement perturbé correspondant au mouvement non perturbé $y(t) = C$. D'après Ljapunov ([2]), la stabilité locale de la solution $y(t) = C$ peut se déterminer à partir de la partie linéaire de (3), c'est-à-dire à partir de

$$\begin{cases} z''(t) + P(C) z'(t) + Q(C) z(t) = 0, \\ P(C) = \alpha + \beta k C(\gamma_1 \delta_1 + 2\gamma_2 \delta_2 C + 3\gamma_3 \delta_3 C^2 + \ldots), \\ Q(C) = \beta + \beta k(\gamma_1 + 2\gamma_2 C + 3\gamma_3 C^2 + \ldots), \end{cases} \tag{4}$$

à condition que $P(C) \neq 0$ et $Q(C) \neq 0$. La limite de stabilité étant déterminée par $P(C) = 0$, éliminons C entre cette relation et (2).

Le résultat est

$$\alpha + m\left(\gamma_1 \delta_1 h^{\frac{1}{2}} + 2\,\delta_2 \gamma_2^{\frac{1}{2}} h + 3\gamma_3 \delta_3 h^{\frac{3}{2}} + 4\gamma_4 \delta_4 h^2 + \ldots\right) = 0, \qquad \text{où} \quad m = \frac{\beta k}{\sqrt{\gamma_2}} \tag{5}$$

Puisque $Q(C) \approx (2\pi f)^2$, f étant la fréquence d'oscillation, on a $f \gg 1$ car $\beta k \gg 1$.

Posant $k = k_0$ dans (5) on obtient bien une forme hyperbolique pour $h = f(k_0)$.

Examinant la forme de P (C) il est évident que pour un intervalle limité $0 < \alpha_0 \leqq \alpha \leqq \alpha_1$ on peut avoir $P(C) < 0$ quelle que soit la valeur de α.

Pour un $h > 0$ fixe et $|\gamma_i| \ll |\gamma_2|$, $i \neq 2$, car le circuit B est supposé de bonne qualité au moins pour l'opération statique, l'équation (2) admet une racine $C > 0$ et une racine $C_1 < 0$. Si les paramètres de (1) ont des valeurs telles que la solution $y(t) = C$ est stable, un examen de (4) montre

que la solution $y(t) = C_1$ est alors instable. Si l'on remplace k par $-k$, C et C_1 échangent leurs rôles et pratiquement rien ne se trouve changé dans le circuit de la figure, excepté qu'on a à la sortie $y(t) \approx -\sqrt{|x(t)|}$ au lieu de $y(t) \approx +\sqrt{|x(t)|}$.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) Mémoire à paraître à l'Université Laval de Québec.

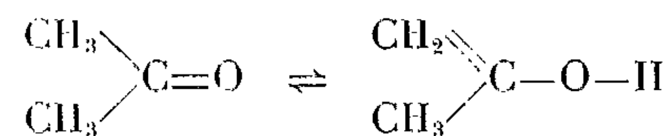
(2) M. A. LJAPUNOV, *Problème général de la stabilité du mouvement* (*Annales Faculté des Sciences*, Toulouse, 9, 1907).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude comparée des monocétones et des dicétones à l'état liquide, à l'état dilué et à l'état de vapeur.* Note (*) de M. **Jean Gerbier**, présentée par M. Jean Lecomte.

On compare l'énolisation des monocétones et des dicétones à l'aide de leurs spectres d'absorption infrarouge. Cette étude permet de montrer que les monocétones, partiellement énolisées à l'état liquide, n'y sont plus à l'état de vapeur et que l'énolisation des dicétones augmente, lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état dilué, puis à l'état de vapeur.

Notre étude a été faite en comparant les spectres d'absorption infrarouge de différentes cétones à l'état liquide, à l'état dilué et à l'état de vapeur. Ces spectres ont été pris à l'aide de deux spectrographes Perkin-Elmer, modèle 21, dont l'un est équipé d'un prisme en fluorure de lithium et l'autre d'un prisme en chlorure de sodium. Les résultats montrent qu'il convient de distinguer le cas des monocétones et celui des dicétones.

Cas des monocétones. — Nous avons étudié les spectres de l'acétone, de la méthyléthylcétone (*fig.* 1), de la diéthylcétone, de la méthylpropylcétone et de la méthylisobutylcétone, à l'état liquide et à l'état de vapeur entre 2 et 15 μ. Ces spectres montrent, qu'à l'état liquide, ces substances présentent une bande d'absorption notable vers 3 600 cm^{-1} (à côté de la bande à 3 400 cm^{-1} attribuée au premier harmonique de la vibration de valence C=O) [1], et une faible bande vers 1600 cm^{-1}. Ces deux bandes disparaissent complètement à l'état de vapeur. Elles sont attribuables respectivement à la vibration O—H et à la vibration C=C de molécules de cétones énolisées présentes dans la phase liquide et absentes en phase vapeur. L'équilibre céto-énolique peut, dans le cas de l'acétone par exemple, se schématiser par l'écriture :



Cet équilibre est déplacé vers la forme cétonique, lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état de vapeur.

Cas des dicétones. — Nous avons étudié les spectres de l'acétylacétone (*fig.* 2) et de l'acétonylacétone, à l'état liquide, à l'état dilué à raison de 5 molécules de cétone pour 100 de tétrachlorure de carbone, et à l'état de vapeur. Ces substances ne présentent pas d'absorption dans la région 3 600 cm^{-1}, mais une très forte bande dans la région 1620 cm^{-1} (qui demeure à l'état dilué et à l'état de vapeur) et une bande plus faible vers 1720 cm^{-1} qui diminue d'intensité à l'état dilué et disparaît dans la phase vapeur. Ceci montre que l'énolisation partielle des molécules de dicétones, en phase liquide, augmente à l'état dilué et devient totale à l'état de vapeur. Cette évolution avait déjà été signalée par des procédés

chimiques [2]. L'absence de bandes d'absorption dans la région 3 600 cm^{-1} montre que, dans les molécules de dicétones énolisées, il y a une forte chélation entre l'hydrogène de la fonction énol et l'oxygène de la fonction

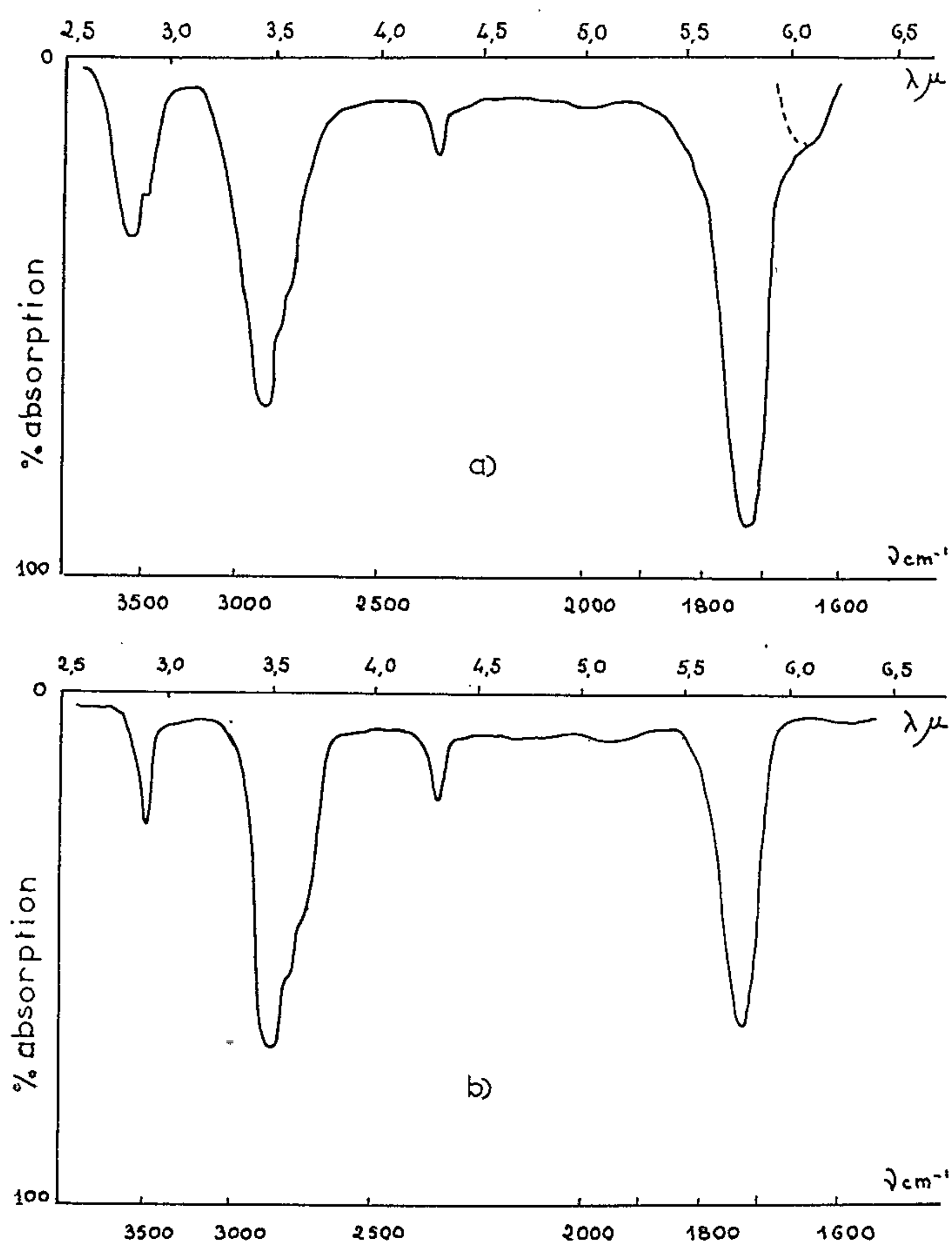


Fig. 1. — Absorption de la méthyléthylcétone entre 2,5 et 6,5 μ.
(*a*) liquide; (*b*) gazeux.

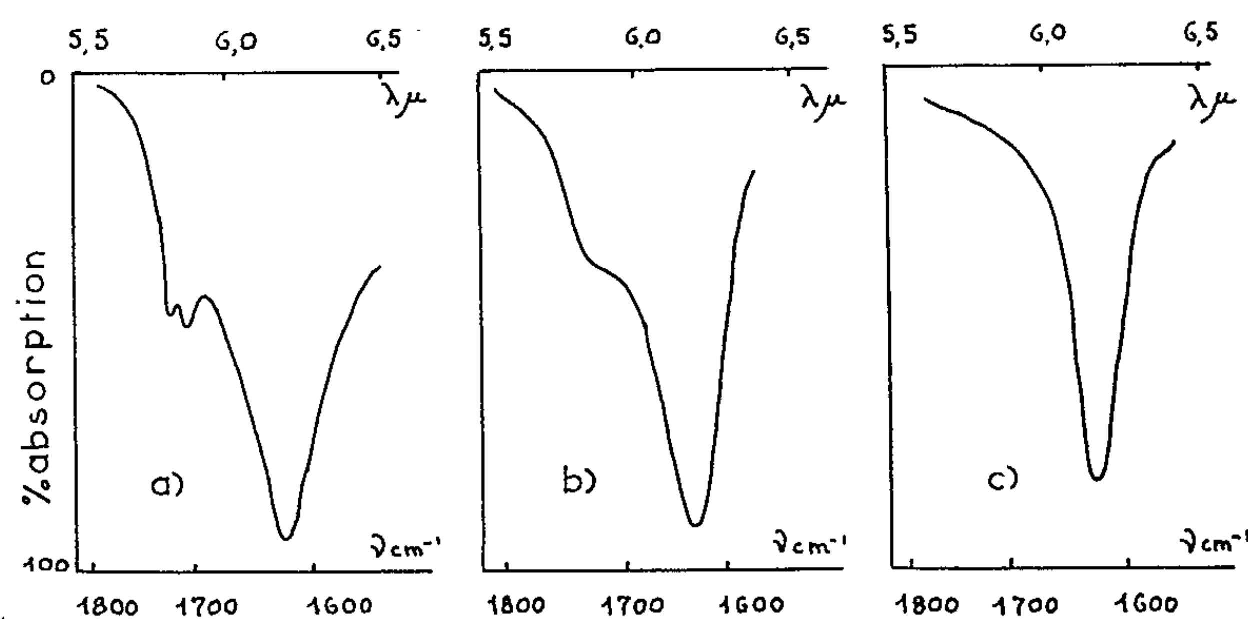
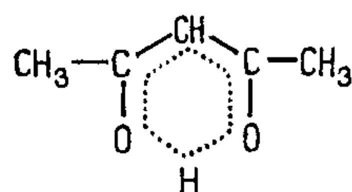


Fig. 2. — Absorption de l'acétylacétone entre 5,5 et 6,5 μ.
(*a*) liquide; (*b*) dilué 5 % dans CCl_4; (*c*) gazeux.

cétonique non énolisée. Il apparaît, dans la molécule, un état de résonance qu'on peut, conformément à l'hypothèse de Kohlrausch [3], symboliser par l'écriture :



La fréquence de vibration de la liaison O—H est considérablement perturbée et n'apparaît pas dans la région habituelle de 3 600 cm^{-1}.

— Par leur énolisation à l'état liquide, les monocétones semblent se rapprocher des dicétones.

— Par leur « non-énolisation » à l'état de vapeur, les monocétones semblent s'éloigner des dicétones.

Il n'est pas impossible que l' « état de couplage » de deux molécules de certaines monocétones, qui existe à l'état liquide et non à l'état de vapeur et qui a été souvent constaté par ailleurs, soit responsable de ce fait.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1481.

(2) GRIGNARD, *Chimie organique*, 7, p. 1297 et suiv.

(3) KOHLRAUSCH, *Ramanspektren*, p. 278.

(*Laboratoire de Physique moléculaire, Faculté des Sciences de Poitiers.*)

OPTIQUE DES MÉTAUX. — *Sur les propriétés optiques de certaines lames minces métalliques dans le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Florin Abelès**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les propriétés optiques d'un métal dans le proche infrarouge dépendent, lorsque interviennent seulement les électrons de conduction (quasi libres), de trois paramètres microscopiques. Ce sont : la masse efficace m^* de ces électrons, leur temps de relaxation τ, et leur vitesse maximale v.

Il est commode [1] d'introduire deux longueurs, qui sont reliées aux deux premiers paramètres par les relations

$$\lambda_0^2 = \frac{\pi m^* c^2}{Ne^2}, \qquad \lambda_\tau = 2\pi c\tau,$$

où c, vitesse de la lumière dans le vide; N, nombre des électrons de conduction par unité de volume; e, charge des électrons. Dans le cas des métaux nobles (Cu, Ag et Au) et de leurs alliages dilués, il faut tenir compte de ce qu'on désigne habituellement sous le nom d'effet de peau anomal. Pour ce faire, nous introduirons une longueur λ'_τ reliée à λ_τ par la relation

$$\frac{1}{\lambda'_\tau} = \frac{1}{\lambda_\tau}\left(1 + \frac{3}{8}\frac{v}{c}\frac{\lambda_\tau}{\lambda_0}\right).$$

En première approximation, on peut supposer que τ est le même que lorsque les électrons sont accélérés par un champ électrique stationnaire (courant continu), c'est-à-dire que $\tau = \sigma m/Ne^2$, où σ est la conductibilité électrique en courant continu du métal. Le but de cette Note est de montrer, d'une part, qu'il est possible de déterminer les deux paramètres microscopiques λ_0 et λ'_τ simplement à partir de la mesure, pour des couches minces, de R et de T dans une certaine région du spectre, et d'autre part, qu'aussi bien R que T sont des fonctions linéaires de $1/\lambda^2$.

Dans le cas des métaux qui nous intéressent, λ_0 est de l'ordre d'un millier d'Angströms, tandis que λ'_τ est de quelques dizaines de microns. Dans la région spectrale comprise entre 1 μ et quelques microns, les inégalités $(\lambda_0/\lambda)^2 \ll 1$ et $(\lambda/\lambda'_\tau)^2 \ll 1$ sont valables. L'indice complexe du métal peut s'écrire, avec une bonne approximation,

$$n - ik = \frac{\lambda^2}{2\lambda_0\lambda'_\tau} - i\frac{\lambda}{\lambda_0}.$$

Compte tenu de ce qui précède, on peut montrer que, pour des couches minces peu transparentes (disons, pour fixer les idées, dont le facteur de transmission T ne dépasse pas 0,10), les variations, avec la longueur d'onde λ de la radiation incidente, de T et du facteur de réflexion R sont

données, dans le cas de l'incidence normale, par les expressions suivantes :

$$R = 1 - \frac{n_0 \frac{2\lambda_0}{\lambda'_\tau}\left(1 + \frac{8\pi d}{\lambda_0} e^{-\frac{4\pi d}{\lambda_0}}\right)}{1 - 2e^{-\frac{4\pi d}{\lambda_0}}} - \frac{A}{\lambda^2},$$

$$T = \frac{A}{\lambda^2},$$

avec

$$A = \frac{16 n_0 n_s \lambda_0^2 e^{-\frac{4\pi d}{\lambda_0}}}{1 - 2e^{-\frac{4\pi d}{\lambda_0}}}.$$

Nous avons désigné par d l'épaisseur de la couche mince, par n_s l'indice de la substance sur laquelle elle est déposée, et par n_0 l'indice du premier milieu (en général, l'air).

Deux remarques sont à faire.

1. Pour une couche donnée, dans l'intervalle spectral envisagé, $R + T = \text{Cte}$. En d'autres termes, l'énergie absorbée par une couche mince donnée est constante dans tout l'intervalle en question. Pour le métal massif ($d = \infty$), on a

$$A_\infty = 1 - (R + T) = 2 n_0 \frac{\lambda_0}{\lambda'_\tau}$$

et l'absorption A augmente au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche diminue :

$$A = A_\infty \frac{1 + \frac{8\pi d}{\lambda_0} e^{-\frac{4\pi d}{\lambda_0}}}{1 - 2e^{-\frac{4\pi d}{\lambda_0}}}$$

2. Pour un métal donné, la transmission T ne dépend que de λ_0 et non de λ'_τ. Or, λ_0 est relié à la profondeur de pénétration δ d'une onde dans le métal par la relation $\delta = \lambda_0/2\pi$. Ceci montre bien que la transparence d'une lame mince métallique ne dépend que de la profondeur de pénétration de l'onde, et non de λ'_τ, qui est relié à la résistivité de la couche. Autrement dit, quelle que soit la résistivité de la couche (pourvu toutefois qu'elle ne soit pas trop grande), sa transparence restera inchangée si λ_0 n'est pas modifié. Ce résultat peut avoir des conséquences pratiques non négligeables. En effet, une simple mesure de T (λ) permet, si d est connu, de déterminer λ_0 pour un métal donné, donc la masse efficace m^* de ses électrons de conduction.

Il est évident que la seule mesure de R en fonction de λ permet, lorsqu'on connaît d, de déterminer λ_0 et λ'_τ, tandis que la mesure de T seul n'est pas suffisante.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) Mott et Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Oxford University Press, p. 112.

(*Institut d'Optique théorique et appliquée, Paris.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Photographie ultrarapide de la face de sortie d'un cristal de rubis fournissant l'émission « laser »*. Note (*) de MM. **Jean-Claude Borie**, **Michel Durand** et **Alain Orszag** [1], présentée par M. André Léauté.

Les expériences décrites avaient pour but d'enregistrer la lumière produite au cours de l'effet « laser » et d'analyser l'intensité et la polarisation de la lumière provenant des diverses portions de la face de sortie du cristal générateur.

Utilisant un rubis cylindrique de 4 mm de diamètre, dont l'axe optique coïncide avec l'axe géométrique, on a opéré dans les conditions habituelles de l'émission « laser » [2], [3]. Celle-ci produit un faisceau de lumière dont l'ouverture angulaire avoisine 0°,5. On s'est placé légèrement au-dessus du seuil de l'émission stimulée. L'oscillogramme de cette dernière, donné par un photomultiplicateur, fait voir une succession d'impulsions ou « pics », de hauteurs inégales. Chaque impulsion dure environ 1 μs. L'intervalle moyen des pics était de l'ordre de 7 μs; il décroît sensiblement quand la durée totale de l'émission passe de 60 μs à 140 μs (*fig.* 1).

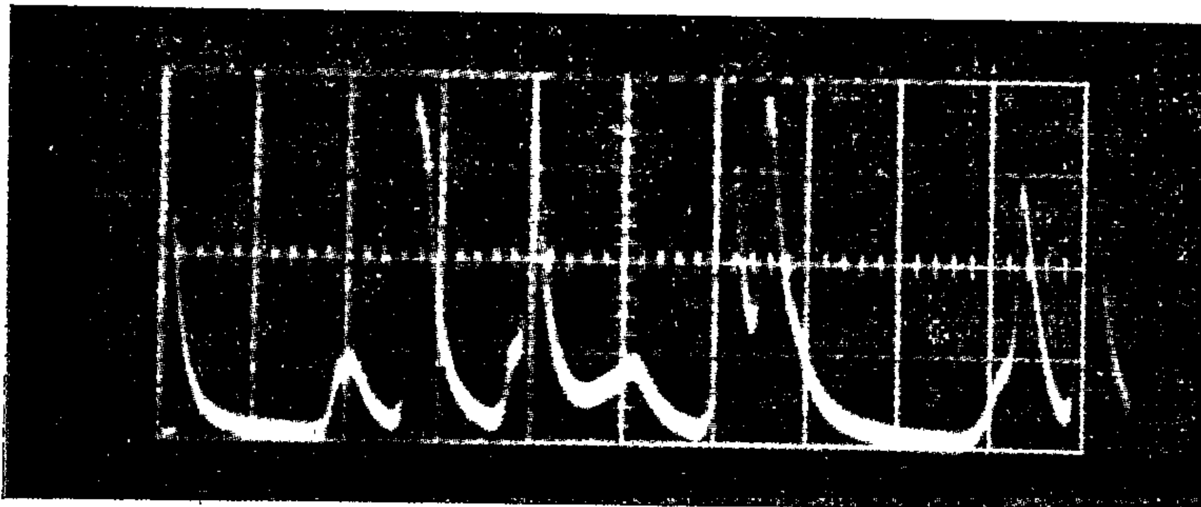


Fig. 1. — Oscillogramme de l'intensité de lumière « laser ».
(Échelle : 20 μs/cm.)

La face de sortie du cristal a été photographiée à l'aide d'une caméra ultrarapide, construite par la Direction des Études et fabrications d'Armement. Elle comporte un miroir tournant à une vitesse angulaire réglable, qui peut atteindre plusieurs milliers de hertz; sur ce miroir est formée une première image de l'objet à cinématographier. Le faisceau de lumière réfléchi atteint successivement des appareils photographiques miniature disposés côte à côte sur un cylindre, dont l'axe est celui de la rotation du miroir. Le film obtenu de cette manière contient 120 vues successives à l'intervalle minimum de 0,5 μs, la durée de l'exposition de chaque cliché étant alors de l'ordre de 0,1 μs.

Le dépouillement des clichés obtenus met en évidence de brèves périodes d'éclairement correspondant aux impulsions, séparées par des périodes d'obscurité ou d'éclairement presque nul.

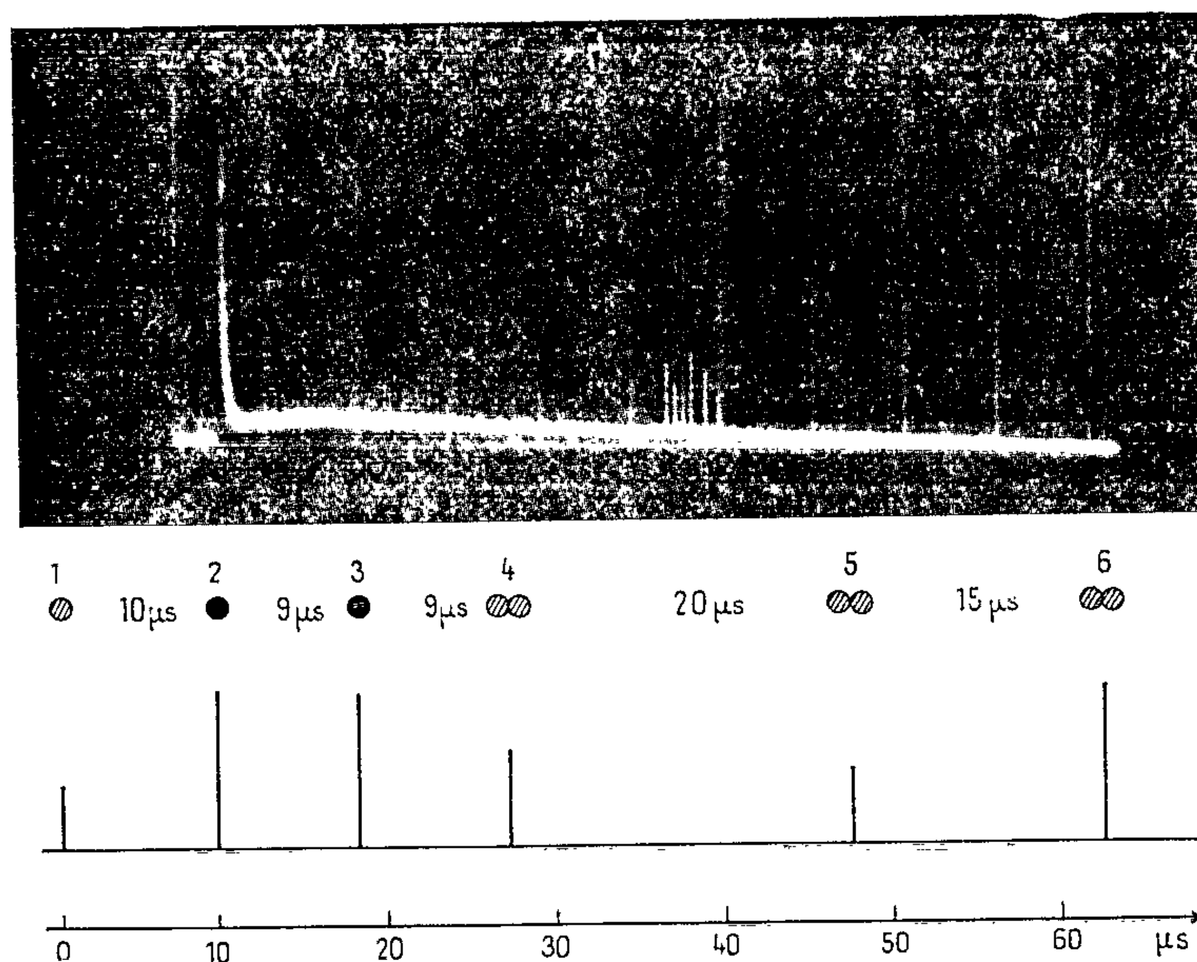


Fig. 2 *a*. — Temps en abscisse.

Figure du haut : Dessin de la face telle qu'elle apparaît sur la bande cinématographique. *Figure du bas* : Représentation dilatée de l'oscillogramme correspondant. (Seul l'emplacement des pics est figuré.) (*Voir* photographie de l'oscillogramme jointe.)

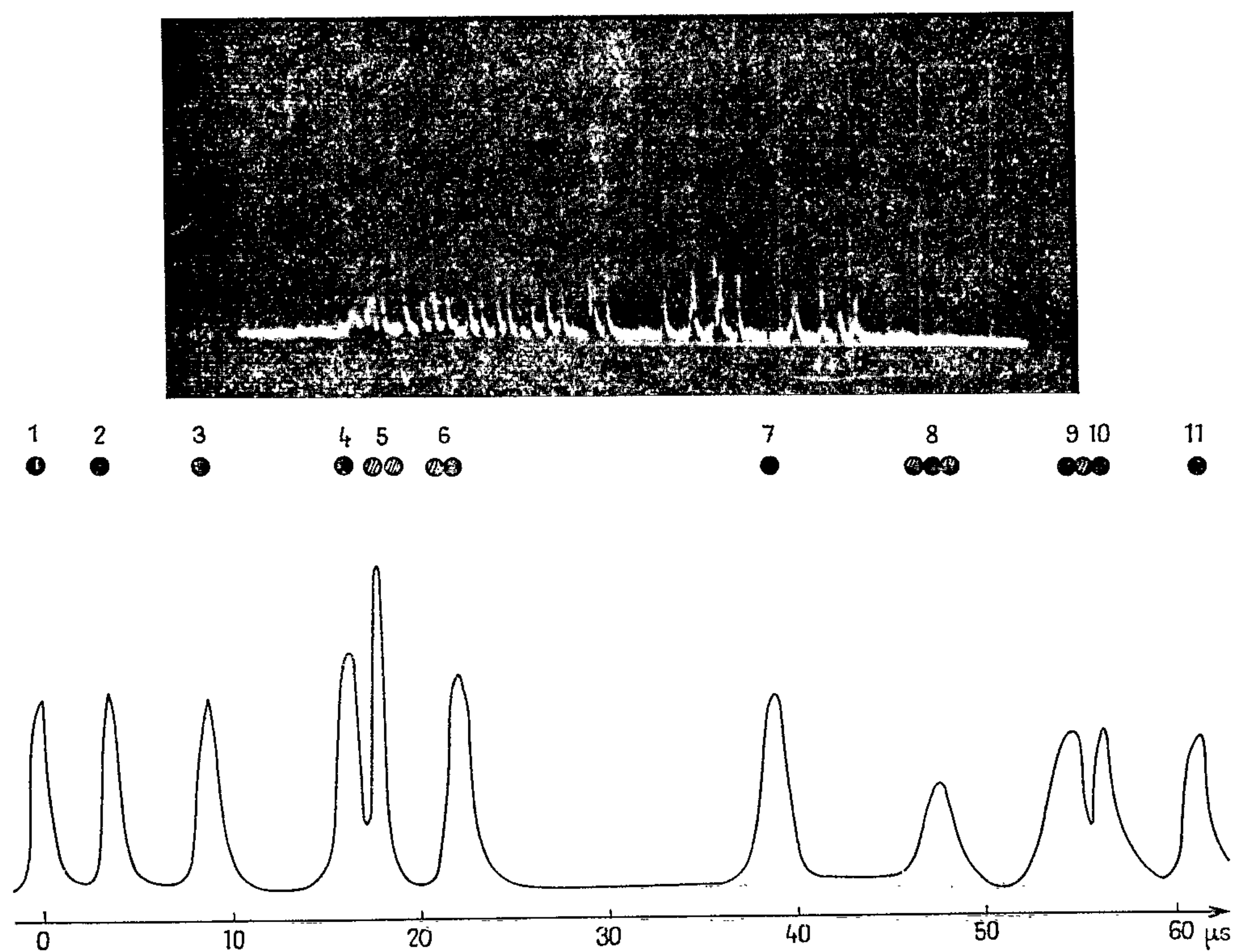


Fig. 2 *b*. — Temps en abscisse.

Figure du haut : Dessin de la face telle qu'elle apparaît sur la bande cinématographique (extrait). *Figure du bas* : Représentation dilatée de l'oscillogramme correspondant (extrait). (*Voir* photographie de l'oscillogramme jointe.)

On a pu dans plusieurs cas comparer l'éclairement global de la face ainsi obtenu à l'enregistrement, au moyen d'un photomultiplicateur, de l'intensité du faisceau. Les maximums d'éclairement, qui sont très prononcés, concordent bien avec ceux de l'enregistrement (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

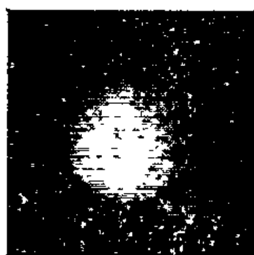


Fig. 3. — Diamètre de la face : 4 mm.

Dans les périodes d'éclairement, toute la face est lumineuse et son aspect est granulaire. La dimension des granules lumineux, très irrégulière, est de l'ordre de 0,01 cm, et rapprochée de l'ouverture du faisceau « laser », confirme une corrélation signalée par Collins (4) (*fig.* 3).

Dans la seconde expérience, la lumière émise durant l'effet « laser » traverse un cristal de spath biréfringent qui la sépare en deux faisceaux polarisés rectilignement suivant des directions orthogonales. Elle pénètre dans la caméra ultrarapide et fournit dans chaque appareil photographique

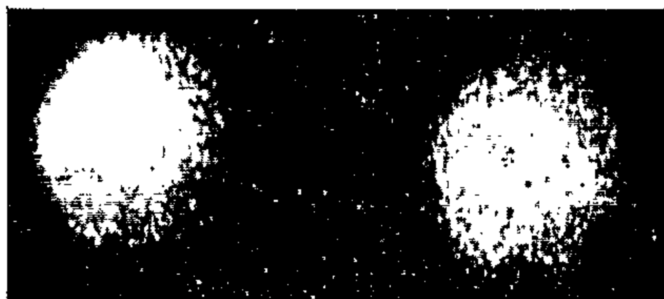


Fig. 4.

deux images séparées de la face de sortie. On voit sur le film que les intervalles d'éclairement ou d'obscurité sont simultanés pour l'ensemble de la face.

Cependant les deux images sont très différentes dans les détails et dans la répartition générale des intensités (*fig.* 4), ce qui indique des polarisations locales distinctes, et qui évoluent par ailleurs au cours du temps.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Wetzel.

(2) T. H. Maiman, *Nature*, 187, 1960, p. 493.

(3) R. J. Collins, D. F. Nelson, A. L. Schawlow, W. Bond, C. G. B. Garett et W. Kaiser, *Phys. Rev. Letters*, 5, 1960, p. 303.

(4) R. J. Collins et D. F. Nelson, *Optical Society Meeting*, Pittsburgh, March 1961.

(*Laboratoire de l'École Polytechnique.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Contribution à l'étude des propriétés optiques du platocyanure de strontium cristallisé, dans le visible et l'ultraviolet.* Note (*) de M. **Claude Moncuit**, transmise par M. Auguste Rousset.

Mise en évidence dans le proche ultraviolet d'un fort dichroïsme. On a déterminé les constantes optiques à l'aide de mesures du facteur de réflexion et l'on a calculé la force d'oscillateur correspondante.

Le platocyanure de strontium, $Pt(CN)_4Sr, 5OH_2$, se présente sous la forme de cristaux incolores, monocliniques (groupe C^3_{2h}). Le plan des axes optiques est parallèle à (100), mais les axes principaux de l'ellipsoïde des indices, excepté naturellement celui qui est dirigé suivant l'axe binaire, ne conservent pas une orientation fixe. Il est optiquement négatif, au moins jusque vers 4 400 Å, car l'indice le plus petit subit une dispersion très marquée ([1]). Ce composé se distingue des platocyanures de magnésium, de baryum et de calcium que nous avons déjà étudiés. Ces complexes, différemment colorés sont, en effet, optiquement positifs et c'est le plus grand indice, toujours parallèle à l'axe *c* du cristal, qui est le plus dispersé.

Nous avons déterminé les constantes optiques d'un monocristal, dans le visible et l'ultraviolet, suivant une méthode déjà décrite ([2]), à l'aide de mesures du facteur de réflexion du cristal au contact de deux milieux d'indice différent : d'une part l'air, d'autre part la vaseline, complètement transparente dans tout le domaine de longueurs d'onde utilisé. On a choisi comme surface réfléchissante une face (100) parfaitement polie, qui présente toujours deux directions d'extinction constantes : une suivant l'axe binaire *b*, l'autre suivant l'axe *c*.

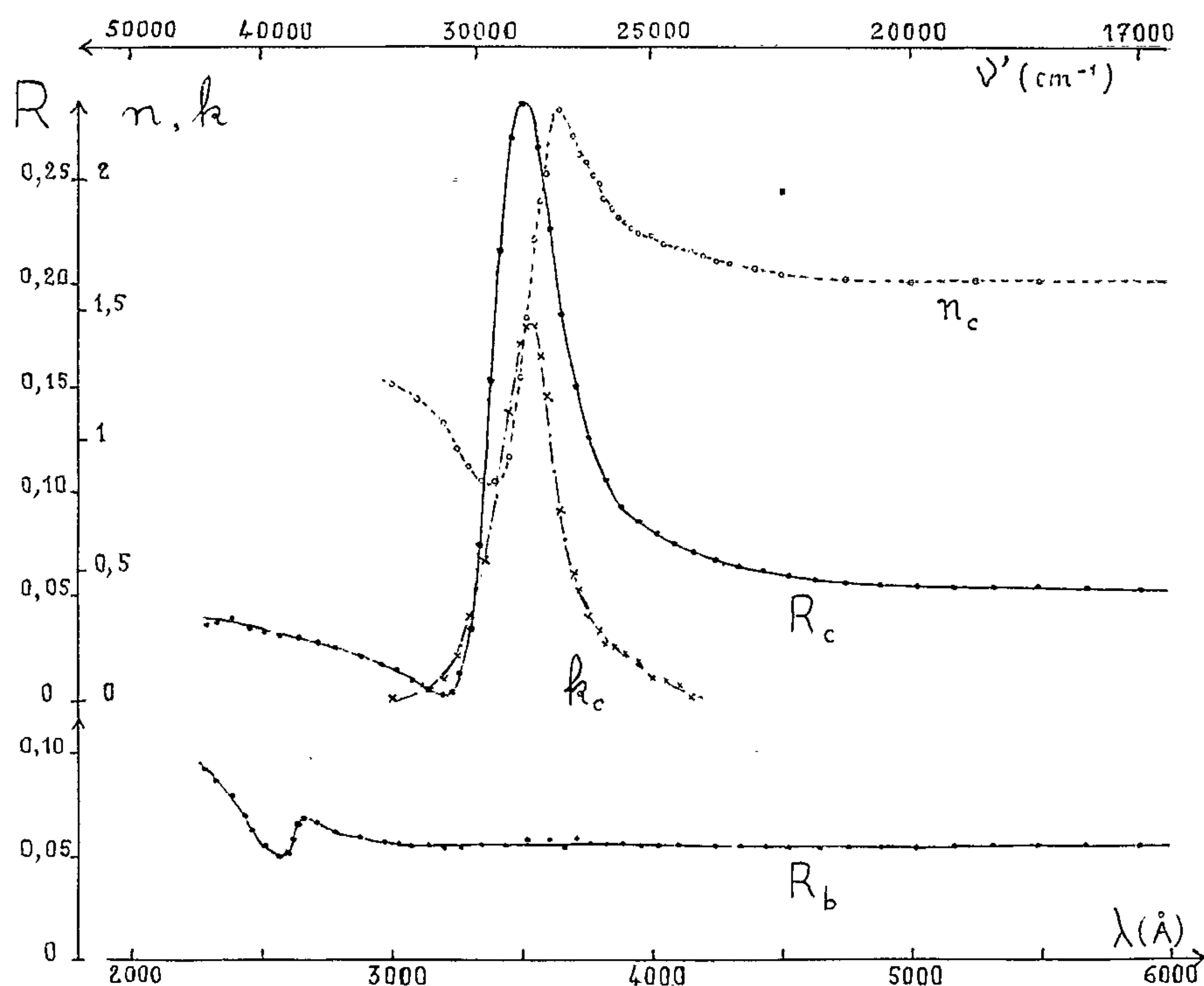
Les mesures ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 12-C, adapté à ce genre de mesures par l'interposition entre la source et la fente d'entrée d'un dispositif réflecteur. Les avantages de cette méthode sur la photométrie photographique, technique primitivement utilisée, sont manifestes. Ainsi, reprenant des mesures sur les platocyanures de magnésium et de calcium, nous avons pu obtenir avec beaucoup plus de précision le profil de la bande d'absorption et déceler plusieurs composantes.

Les résultats obtenus pour une vibration polarisée suivant l'axe *c* ou l'axe *b* sont illustrés par les courbes qui donnent les variations en fonction de la longueur d'onde du facteur de réflexion R_c, des indices de réfraction n_c et d'extinction k_c d'une part; du facteur de réflexion R_b d'autre part.

Mise à part la région située en deçà de 3 000 Å, zone d'absorption que nous espérons pouvoir étudier directement, par transmission, une vibration parallèle à *b* est réfléchie à un taux pratiquement constant. On se trouve dans un domaine de transparence et la dispersion de l'indice est trop faible pour influer de façon sensible sur le facteur de réflexion.

Par contre, une vibration parallèle à c est fortement absorbée de 3 000 à 4 200 Å. Le coefficient d'absorption, $\eta = 4\pi k/\lambda$, est maximal à 3 530 Å (28 300 cm^{-1}), il s'élève alors à 5,15.10^5 cm^{-1}. L'intensité de cette absorption justifie la technique employée : pour que le taux de lumière transmise soit de 1 %, il faudrait une lame dont l'épaisseur n'excède pas 0,04 μ.

Il est difficile d'affirmer qu'il s'agit d'une bande d'absorption unique. L'allure de la courbe $k_c(\lambda)$ semble, en effet, témoigner de la présence d'une seconde bande située vers 4 000 Å, mais en tout cas beaucoup moins intense que la précédente. Sans commettre une erreur importante on peut



donc calculer la force d'oscillateur de la transition considérée en supposant qu'il n'y a qu'une bande d'absorption. Ce calcul, effectué au moyen des relations auxquelles conduit l'application de la théorie de Drude, suivant un principe déjà exposé ([2]), donne $f \simeq 0,75$.

La courbe $2nk = \varphi(1/\lambda)$, calculée pour cette valeur de f, s'accorde bien avec l'expérience.

Ainsi, malgré un comportement assez différent dans le visible, le platocyanure de strontium possède par ailleurs des propriétés optiques comparables à celles que nous avons déjà observées dans le cas des platocyanures de magnésium, de baryum et de calcium, notamment un net dichroïsme. Une vibration polarisée suivant l'axe c du cristal subit ici encore une forte absorption accompagnée de réflexion sélective élevée. Or on sait que, dans le cas des complexes de magnésium, de baryum et de calcium, l'axe c joue

un rôle privilégié, car il est normal aux plans des ions complexes $Pt(CN)_4^=$ disposés parallèlement, équidistants entre eux. On peut donc envisager une structure similaire pour le sel de strontium. De plus, nous avons déjà remarqué que, dans la série magnésium, baryum, calcium, le maximum d'absorption se déplaçait vers les fréquences plus élevées en même temps que croissait la distance des ions complexes. Comme cette distance est pour le platocyanure de strontium encore plus grande, il est satisfaisant de rencontrer la zone d'absorption dans le proche ultraviolet.

En résumé, pour tous ces platocyanures, on observe une transition électronique très intense, de symétrie A_{2u} dans le groupe D_{4h} de l'ion complexe plan $Pt(CN)_4^=$. L'interprétation de cette transition sera faite dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) H. BRASSEUR et A. DE RASSENFOSSE, *Mém. Acad. roy. de Belgique* (classe des sciences), 16, 1937.

(2) C. MONCUIT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1240.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Fonction d'excitation de la réaction nucléaire* $^{238}U(p, 3n)\, ^{236}Np$ *entre* 30 *et* 150 MeV. Note de M. **Marc Lefort**, présentée par M. Francis Perrin.

On isole chimiquement ^{236}Pu issu par filiation β^- de ^{236}Np. Les sections efficaces mesurées sont comparées à celles calculées pour la réaction $(p, 3n)$. L'accord est bon en utilisant l'hypothèse de compétition fission-spallation.

Les réactions nucléaires de type $(p, x\,n)$ sur les noyaux lourds, peuvent s'expliquer par deux mécanismes; *a.* formation de noyau composé, puis désexcitation de ce noyau par l'évaporation de x neutrons et par fission; *b.* cascade d'interaction directe conduisant à l'éjection de 1, 2 ou 3 neutrons, suivie de l'évaporation à partir du noyau résiduel de $x-1$, $x-2$ ou $x-3$ neutrons. On a pu constater qu'on obtenait un accord satisfaisant entre le calcul effectué d'après ces principes et les sections efficaces mesurées, au moins pour les noyaux cibles de bismuth [1] et de thorium [2], à condition toutefois de tenir compte de la désexcitation par fission dans le dernier cas.

Nous nous sommes intéressé en particulier à la réaction $(p, 3\,n)$ produite sur l'uranium, après l'avoir examinée dans le cas du thorium. Elle conduit au neptunium 236 qui se désintègre pour 57 % en plutonium 236 par émission β^-. Ce dernier isotope à radioactivité α, de période 2,9 ans, est facile à étudier.

Plusieurs mois après avoir irradié au synchrocyclotron d'Orsay des cibles d'uranium métallique en lames de 0,3 mm d'épaisseur, on séparait le plutonium. L'uranium était dissous sous forme de nitrate d'uranyle et le plutonium réduit à la valence IV. L'extraction du plutonium à partir d'une solution normale d'acide nitrique était effectuée au moyen d'une solution benzénique de thenoyltrifluoracétone [3]. Le rendement de l'opération, mesuré à plusieurs reprises avec une solution déjà purifiée de concentration connue en plutonium, était de 80 %. La quantité d'uranium entraînée est très faible. D'après les spectres α, la hauteur des pics de 4,76 et 4,2 MeV correspond à environ 1/1000e de la quantité initiale. Le thorium est éliminé surtout par un lavage de la phase organique avec une solution normale d'acide nitrique. On a cependant décelé quelquefois le pic du radiothorium dans les spectres. La mesure des rayons α est faite à l'aide d'une chambre à impulsions à collection électronique.

La fonction d'excitation obtenue présente les mêmes caractéristiques que celle du protactinium 230 formé à partir de thorium 232. Les valeurs à diverses énergies sont données dans le tableau I.

On a calculé les sections efficaces de la réaction $(p, 3\,n)$ en utilisant d'une part les résultats de Metropolis et al. [4], pour les cascades d'interaction directe (P, N) et (P, 2 N), d'autre part la méthode décrite par ailleurs

pour la désexcitation des noyaux résiduels ([5]). Les rapports de probabilités d'évaporation et de fission ($\Gamma n/\Gamma f$) choisis pour chaque noyau ont été estimés d'après les courbes de Vandenbosch et Huizenga ([6]).

TABLEAU I.

Énergie (MeV).	σ exp. (mb).	Rapport fission.	σ sans fission d'après le neptunium.	σ sans fission d'après le protactinium.	σ calc.
150	2,6 ± 0,5	6	15,6 ± 3	18	23 ± 5
120	2,5 ± 0,5	–	–	–	–
80	4 ± 1	6,85	27,5 ± 5	30	30 ± 7
70	6 ± 1	–	–	–	–
65	5 ± 1	–	–	–	–
55	5 ± 1	–	–	–	–
38	9 ± 1,5	13,3	120 ± 20	135	140 ± 30
32	30 ± 5	13,3	400 ± 100	300	–

Le tableau montre qu'en tenant compte de ces rapports, on peut à partir de la section expérimentale remonter à la valeur qu'on obtiendrait si la fission n'intervenait pas. Celle-ci est comparée au résultat obtenu de la même façon ([2]) pour la réaction sur le thorium, mais avec des rapports de fission différents, correspondant aux protactinium. Enfin on indique la valeur entièrement calculée.

On peut remarquer que l'accord est satisfaisant tout au long de la fonction d'excitation, compte tenu des marges d'erreurs expérimentales et de l'incertitude des calculs suivant la méthode dite de « Monte-Carlo ».

([1]) R. E. Bell et H. M. Skargaard, *Can. J. Phys.*, 34, 1956, p. 745.
([2]) C. Brun et G. N. Simonoff, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
([3]) F. L. Moore et J. E. Hudgens Jr., *Anal. Chem.*, 1, 1957, p. 767.
([4]) N. Metropolis, R. Bivins, M. Storm, A. Turkevich, J. M. Miller et G. Friedlander, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 185.
([5]) M. Lefort, et G. Simonoff X, Tarrago, *Nuclear Phys.*, 25, 1961, p. 216.
([6]) *IIe Conf. Genève*, O. N. U., P/688.15, 1958, p. 284.

(Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Faculté des Sciences de Paris-Orsay.)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Théorie mathématique des formes de raie de résonance de spins nucléaires en mouvement lent.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous présentons ici une théorie générale des formes de raie de résonance de spins nucléaires en mouvement lent. Ce problème a déjà été étudié par Anderson et Weiss ([1]), mais ces auteurs se limitent au cas où la raie $f(\omega)$ en l'absence de mouvements est une gaussienne. Pour nous affranchir de cette restriction, nous introduisons un modèle physique très simple et très général qui nous permettra d'obtenir une solution rigoureuse du problème quelle que soit $f(\omega)$. Nous pourrons ainsi établir les limites de validité des théories antérieures. Chemin faisant, nous généraliserons des résultats déjà connus et obtiendrons quelques résultats nouveaux.

2. Notre modèle est le suivant :

a. A chaque instant t, chaque spin est soumis, en plus du champ constant $H_0 = \omega_0/\gamma$, à un champ local dû à l'interaction dipolaire dont la partie séculaire ([2]) est $\delta\omega(t)/\gamma$. $\delta\omega(t)$ est une variable aléatoire stationnaire dont la fonction d'autocorrélation est

$$\langle \delta\omega(t)\,\delta\omega(t')\rangle \begin{cases} = \langle \delta\omega^2\rangle, & |t-t'| \leq \tau_c, \\ = \langle \delta\omega\rangle^2, & |t-t'| > \tau_c, \end{cases} \qquad \omega_0\tau_c \gg 1.$$

b. Si $f(\alpha)\,d\alpha$ est la probabilité que $\alpha < \delta\omega < \alpha + \delta\alpha$, tous les moments

$$\langle \delta\omega^{2n}\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\alpha)\,\alpha^{2n}\,d\alpha, \qquad \langle \delta\omega^{2n+1}\rangle = 0, \qquad \langle \delta\omega^0\rangle = 1$$

sont finis. La distribution instantanée $f(\alpha)$ des champs locaux est supposée identique à celle régnant en l'absence de mouvements ($\tau_c \to \infty$). Les $\langle \delta\omega^{2n}\rangle$ peuvent donc être calculés par la méthode de Van Vleck en ne retenant dans l'interaction dipolaire que les termes séculaires.

c. Nous nous bornons aux distributions pour lesquelles

$$\langle \delta\omega^{2n}\rangle \leq 2n\,!\,\gamma^n \langle \delta\omega^2\rangle^n,$$

γ étant un nombre fini.

3. Le spectre d'absorption $A(\omega)$ non saturé, pour $\omega_0^2 \gg \langle \delta\omega^2\rangle$, est

$$A(\omega) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Trace}\langle I_x(t)\,I_x\rangle e^{-i\omega t}\,dt \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \langle R(t)\rangle e^{-i\omega t}\,dt,$$

$$I_x(t) = e^{-i\int_0^t [\omega_0 + \delta\omega(t')] I_z\,dt'}\, I_x\, e^{i\int_0^t [\omega_0 + \delta\omega(t')] I_z\,dt'},$$

I_x et I_z, composantes du spin. Considérons un spin qui, entre les instants $(k-1)\tau_c$ et $k\tau_c$, est soumis au champ $\delta\omega_k/\gamma$. Au temps $t = N\tau_c$:

$$R(t) = \sum_{m,n} e^{i(n-m)[\omega_0 t + \tau_c(\delta\omega_1 + \delta\omega_2 + \ldots + \delta\omega_N)]} |\langle m | I_x | n \rangle|^2,$$

$$(1) \qquad \langle R(t) \rangle = \sum_{m,n} e^{i(n-m)\omega_0 t} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(n-m)\omega\tau_c} f(\omega)\, d\omega \right)^N |\langle m | I_x | n \rangle|^2;$$

$| m \rangle$ et $| n \rangle$, états propres de I_z. Nous montrons que

$$(2) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(n-m)\omega\tau_c} f(\omega)\, d\omega = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\langle \delta\omega^{2n} \rangle}{2n!} \tau_c^{2n} \equiv 1 + \Phi(\tau_c, f)$$

pourvu que la série au second membre de (2) converge absolument.

4. Soit z une variable complexe et soit $\Phi(z, f)$ la fonction définie en remplaçant dans la série (2) τ_c par z. Son rayon de convergence est

$$R = \left(\lim_{n \to \infty} \sqrt[2n]{\frac{\langle \delta\omega^{2n} \rangle}{2n!}} \right)^{-1} \geq \frac{1}{\sqrt{\langle \delta\omega^2 \rangle \gamma}},$$

en vertu de l'hypothèse c. Pour $|z| < R$, $\Phi(z, f)$ est une fonction holomorphe de z et l'on a en vertu de c :

$$|\Phi(z, f)| \leq \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \delta\omega^{2n} \rangle}{2n!} |z^{2n}| \leq \sum_{n=1}^{\infty} \left(\langle \delta\omega^2 \rangle \gamma |z^2| \right)^n = \frac{\langle \delta\omega^2 \rangle \gamma |z^2|}{1 - \langle \delta\omega^2 \rangle \gamma |z^2|}.$$

La fonction $\log(1 + \Phi)$ est donc holomorphe en z pour $2\langle \delta\omega^2 \rangle \gamma |z^2| < 1$, donc développable en série de Taylor autour de $z = 0$:

$$\log[1 + \Phi(z, f)] = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\lambda_{2n}}{2n!} z^{2n}, \qquad 2\langle \delta\omega^2 \rangle \gamma |z^2| < 1,$$

$$\lambda_2 = \langle \delta\omega^2 \rangle, \qquad \lambda_4 = \langle \delta\omega^4 \rangle - 3\langle \delta\omega^2 \rangle^2, \qquad \ldots.$$

Les λ_{2n}, polynomes en $\partial\Phi/\partial z, \ldots, \partial^{2n}\Phi/\partial z^{2n}$, sont obtenus en dérivant la série (2) terme à terme, Φ étant holomorphe. Les λ_{2n}, en Calcul des probabilités, sont les semi-invariants de Thiele [3] de $f(\omega)$; leur étude rigoureuse, encore jamais entreprise, est amorcée ici. Donc pour $t \gg \tau_c$ [4] :

$$1 + \Phi(\tau_c, f) = e^{\sum (-1)^n \frac{\lambda_{2n}}{2n!} \tau_c^{2n}}, \qquad \langle R(t) \rangle = \sum_{n,m} e^{i(n-m)\omega_0 t} e^{-\frac{|t|}{T_2}} |\langle m | I_x | n \rangle|^2,$$

$$(3) \qquad \frac{1}{T_2} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\lambda_{2n}}{2n!} \tau_c^{2n-1}, \qquad 2\langle \delta\omega^2 \rangle \gamma \tau_c^2 < 1.$$

La raie est donc en forme de Lorentz sur une largeur $\delta\omega \ll \tau_c^{-1}$ autour de son centre avec un temps T_2 donné par (3). Ces résultats généralisent considérablement ceux d'Anderson et Weiss qui, postulant que $\delta\omega(t)$ est une variable gaussienne, avaient trouvé $T_2^{-1} \simeq \tau_c \langle \delta\omega^2 \rangle$ ce qui correspond

au premier terme du développement (3). Dans le cas particulier où $f(\omega)$ est gaussienne, nous trouvons que $\lambda_{2n} = 0$ pour $n > 1$.

5. Lorsque la distribution $f(\omega)$ est « assez voisine » d'une gaussienne ($\langle\delta\omega^{2n}\rangle < 2\,n!\langle\delta\omega^2\rangle^n$) et lorsque $\tau_c^2\langle\delta\omega^2\rangle \ll 1$, on peut dans la série (3) se limiter au premier terme : $T_2^{-1} = \tau_c\langle\delta\omega^2\rangle/2$. Il y a alors rétrécissement de la raie par le mouvement. Mais lorsque $\langle\delta\omega^{2n}\rangle = 2\,n!\,\gamma^n\langle\delta\omega^2\rangle^n$ avec $\gamma \gg 1$ et que $2\langle\delta\omega^2\rangle\,\gamma\tau_c^2 \simeq 1$, on ne peut plus se borner au premier terme dans (3). Comme de plus, en ce cas, $\langle\delta\omega^2\rangle^{1/2}$ constitue une surestimation de la largeur de $f(\omega)$, il n'y a plus dans ces conditions qu'un rétrécissement très faible de la raie par le mouvement. L'exemple d'une telle situation est fourni par un ensemble de spins identiques qui sautent d'un site à l'autre dans un solide et où le rapport β du nombre de spins au nombre de sites possibles est faible. D'ailleurs, dans le cas extrême (5) où $f(\omega)$ est de Lorentz avec un temps T_2, on voit sur (1) que le mouvement n'influe pas sur la raie qui reste de Lorentz avec le même T_2 quel que soit τ_c.

Lorsque $\beta > 0{,}1$ et $\tau_c^2\langle\delta\omega^2\rangle \ll 1$, puisque $\langle\delta\omega^2\rangle \sim \beta$, on a, si τ_c ne dépend pas de β, $T_2^{-1} \sim \beta$, relation vérifiée dans de nombreuses expériences. En ce cas, (3) prédit également que T_2 dépend de l'orientation de H_0 relativement aux axes cristallins lorsqu'on opère sur un monocristal.

6. Lorsque les mouvements sont rapides ($\omega_0\,\tau_c \ll 1$), il faudrait, rigoureusement, généraliser la théorie pour tenir compte des composantes non séculaires du champ local. Approximativement, il suffira de modifier $f(\omega)$: on recalculera les $\langle\delta\omega^{2n}\rangle$ par la méthode de Van Vleck en conservant cette fois les composantes non séculaires. La raie est toujours en forme de Lorentz et T_2 donné par (3) où les λ, maintenant, sont calculés à l'aide de ces nouvelles valeurs des $\langle\delta\omega^{2n}\rangle$.

(1) P. W. ANDERSON et P. R. WEISS, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 269.
(2) En fait, nous postulons que le champ local se réduit à sa partie séculaire.
(3) T. N. THIELE, *A general Theory of observations*, Copenhagen, 1889.
(4) Pour $t \gg \tau_c$, $\langle R(t)\rangle$ dépend peu de la forme adoptée pour $\langle\delta\omega(t)\,\delta\omega(t')\rangle$.
(5) Physiquement irréalisable.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

NEUTRONIQUE. — *L'équation de Fokker-Planck et la fonction d'autocorrélation des réacteurs nucléaires.* Note (*) de MM. **Augustin Blaquière**, **Jean Cazemajou**, **Georges Lapicque**, Mme **Roza Pachowska**, MM. **Thomas Stern** et **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

L'équation de Fokker-Planck, utilisée par différents auteurs pour calculer le carré moyen des fluctuations statistiques du nombre de neutrons dans une pile, permet aussi d'obtenir rapidement leur fonction d'autocorrélation. La méthode généralisée est appliquée, à titre d'exemple, à un modèle simple ne faisant pas intervenir les neutrons retardés.

Le nombre total de neutrons dans un réacteur, N (t), dépend de divers processus aléatoires : émission de la source, fissions, etc. et, par suite, fluctue autour d'une valeur moyenne de régime $\overline{N}$ (supposée stationnaire). Comme l'ont montré différents auteurs ([1]), ([2]), le carré moyen de ces fluctuations peut être obtenu simplement au moyen de l'équation de Fokker-Planck. Nous étendrons ici la méthode en montrant qu'elle fournit aussi directement la fonction de corrélation du bruit N (t).

Pour simplifier l'exposé, nous négligerons les neutrons retardés. Nous supposerons que lorsqu'un neutron subit un choc il disparaît et donne naissance à k neutrons prompts (compte tenu des pertes), et nous désignerons par l la durée de vie moyenne des neutrons dans le réacteur. Ce modèle fournira un exemple d'application de la méthode sans en restreindre la généralité.

$P(N_1, t_1; N_2, t_2)$ désignera la probabilité d'observer le couple de valeurs : N_1 au temps t_1 et N_2 au temps $t_2 = t_1 + \tau$. Nous lui associerons la fonction génératrice

$$g(x, y, t_1, t_2) = \sum_{N_1} \sum_{N_2} x^{N_1} y^{N_2} P(N_1, t_1; N_2 t_2).$$

Introduisons alors la probabilité conditionnelle $P_{N_1 t_1}(N_2, t_2)$:

Probabilité d'obtenir la valeur N_2 au temps t_2 lorsque la valeur N_1 au temps t_1 est connue, et soit

$$g_{N_1, t_1}(y, t_2) = \sum_{N_2} y^{N_2} P_{N_1, t_1}(N_2, t_2)$$

la fonction génératrice qui lui est associée.

Ces nouvelles fonctions sont liées aux précédentes par

$$P(N_1, t_1; N_2, t_2) = P(N_1, t_1) P_{N_1, t_1}(N_2, t_2),$$

où $P(N_1, t_1)$ désigne la probabilité inconditionnelle d'obtenir N_1 au temps t_1 ; et

$$g(x, y, t_1, t_2) = \sum_{N_1} x^{N} P(N_1, t_1) g_{N_1, t_1}(y, t_2),$$

t_1 et N_1 étant provisoirement fixés, faisons subir à t_2 la variation $dt_2 = d\tau$, et supposons que $d\tau$ est assez faible pour que, sur cet intervalle, la probabilité d'observer plus d'un processus élémentaire (absorption, fission, etc.) soit négligeable. Un calcul analogue aux calculs classiques ([1]), ([2]) conduit, pour la fonction génératrice partielle g_{N_1, t_1}, à l'équation

$$\frac{\partial g_{N_1, t_1}}{\partial \tau} = \bar{S}(y-1)\, g_{N_1, t_1} - \frac{y - y^k}{l}\, \frac{\partial g_{N_1, t_1}}{dy} \qquad (\bar{S}, \text{ terme de source moyen}).$$

Il suffit alors de multiplier les deux membres par $x^{N_1} P(N_1, t_1)$ et de sommer sur N_1 pour obtenir finalement :

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = \bar{S}(y-1)\, g - \frac{y - y^k}{l}\, \frac{\partial g}{\partial y}. \tag{1}$$

La fonction d'autocorrélation

$$\psi(\tau) = \overline{N_1 N_2} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x\, \partial y}\right)_{x=y=1}$$

s'en déduit par deux dérivations successives, l'une par rapport à x, l'autre par rapport à y. On obtient ici :

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial \tau\, \partial x\, \partial y}\right)_1 = \bar{S}\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_1 - \frac{1-k}{l}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x\, \partial y}\right)_1$$

soit, avec $(\partial g/\partial x)_1 = \overline{N}_1 = \overline{N}$,

$$\frac{d\psi}{d\tau} + \frac{1-k}{l}\psi = \bar{S}.\bar{N}.$$

La solution est de la forme

$$\psi(\tau) = \frac{\bar{S} l}{1-k}\bar{N} + A\, e^{-\frac{1-k}{l}\tau} = (\bar{N})^2 + A\, e^{-\frac{1-k}{l}\tau}$$

en tenant compte de la relation antérieurement établie ([3]) :

$$\frac{\bar{S} l}{1-k} = \bar{N}$$

qui exprime la compensation moyenne entre les créations et les absorptions neutroniques.

Pour $\tau = 0$, ψ se réduit à $\overline{N^2}$, la constante d'intégration A a donc pour valeur

$$A = \overline{D^2} = \overline{N^2} - (\bar{N})^2.$$

C'est le carré moyen de la fluctuation neutronique, que nous avons précédemment obtenue ([3]) et dont l'expression est ici :

$$\overline{D^2} = \bar{N} + \frac{k^2 - k}{2 l \bar{S}}(\bar{N})_2.$$

Finalement, il est utile de comparer l'équation (1) à l'équation de Fokker-Planck classique, qui s'écrit ici, comme on le vérifie aisément :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \bar{S}(y-1)F - \frac{y-y^k}{l}\frac{\partial F}{\partial y}, \qquad \text{avec} \quad F(y,t) = \sum_N y^N P(N,t). \tag{2}$$

L'obtention de l'équation (1) est donc très simple, puisqu'il suffit de remplacer la variable temps t par la variable τ.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) E. D. Courant et P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, 72, n° 11, 1947.

(2) V. Raievski, *Fluctuations statistiques du nombre de neutrons dans une pile*, Rapport C. E. A. n° 917, 1958 et Rapport C. E. A. n° 1673, 1960.

(3) A. Blaquière et R. Pachowska, *Le bruit neutronique des réacteurs nucléaires*, *Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques du C. E. A.*, n° 52, juin 1961.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tension superficielle du platine liquide à* 1800°C. Note (*) de MM. **Paul Kozakevitch** et **Georges Urbain**, présentée par M. Paul Pascal.

La tension superficielle du platine mesurée à 1800°C par la méthode des gouttes posées sur un support a été trouvée égale à 1699 ± 20 dynes/cm (densité : 18,82 ± 0,02). La tension superficielle des métaux du Groupe VIII du Système périodique (Fe, Co, Ni et Pt) semble varier en sens inverse du volume atomique.

Il est généralement admis que la tension superficielle (γ) du platine est très élevée [1], mais aucune mesure directe n'en a encore été publiée.

On a utilisé la méthode des gouttes posées sur un support en alumine, le gaz étant de l'argon purifié. L'ombre de la goutte est projetée sur une surface sensible à l'aide d'un faisceau horizontal de rayons X traversant un four vertical porté à 1800°C où se trouvent la goutte et son support. On trouvera ailleurs la discussion des conditions à satisfaire lors de mesures de γ à de très hautes températures [2] et la description de la technique expérimentale [3]. Brièvement, les traits caractéristiques de celle-ci sont les suivants :

1° La pureté de l'argon et celle des réfractaires sont rigoureusement contrôlées de manière à garantir, dans la mesure du possible, l'absence de toute contamination du platine par des traces d'oxygène et de soufre dont l'activité superficielle a été prouvée dans le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre [3], [4].

2° Quatre images sont faites sur chaque goutte, celle-ci étant tournée de 90° autour de son axe de symétrie entre les prises de vue successives. Les gouttes dont la forme s'écarte notablement de celle d'une surface de révolution (cas très rare), peuvent ainsi être repérées et éliminées.

3° La méthode de Dorsey que nous utilisons a l'avantage d'éviter la mesure de la distance entre le plan équatorial et le pôle de la goutte : on mesure la distance entre celui-ci et le sommet d'un angle dont les côtés sont rendus tangents au contour de la méridienne. En effet, le plan équatorial n'étant pas un plan de symétrie, il vaut mieux éviter d'en déterminer la position exacte quand seul le contour de la méridienne est disponible, donc pour toutes les mesures sur des images des gouttes lumineuses.

4° La modification apportée, dans ce laboratoire, à la méthode originale de Dorsey permet, quand l'angle de raccordement est grand, d'effectuer, sur chaque image, quatre mesures indépendantes en utilisant deux angles différents et en plaçant le sommet au-dessus et *au-dessous* de la goutte [3]. Quatre images successives étant prises, on dispose, pour chaque goutte,

de seize mesures indépendantes. Nous croyons que la possibilité de placer le sommet au-dessous de la goutte est essentielle pour l'obtention de résultats sûrs, sur des images photographiques.

5° L'emploi de supports à grain fin, indispensable pour obtenir des angles de raccordement suffisamment grands (140 à 160°), devient un trait essentiel de cette technique ([3]). Cependant, la goutte ne reste pas toujours tout à fait immobile sur son support à grain fin, puisque le gaz se trouve, petit à petit, expulsé des petits creux du support par le métal liquide. La goutte peut alors devenir, lors d'une prise de vue, légèrement dissymétrique, ce qui augmente la dispersion et oblige de faire de nombreuses mesures ([3]).

6° L'emploi des rayons X permet l'utilisation d'un four vertical, d'où la possibilité de faire tourner la goutte. On peut aussi travailler en surpression et éviter toute infiltration des gaz de l'extérieur, ce qui est très important à haute température ([2]), ([3]). En contrepartie, la granulation du film rapide pour rayons X rend le contour de l'image beaucoup moins net que celui d'une image sur un film photographique à grain extra fin obtenu avec une optique classique.

Les mesures sont faites sur le platine de la qualité utilisée pour les couples thermoélectriques ([5]). La nécessité d'obtenir des forces thermoélectriques stables et correspondant exactement aux tables, a été considérée comme une garantie suffisante de la haute pureté du métal. Trois gouttes nouvellement préparées ont été mesurées, ce qui porte à 48 le nombre de mesures originales. Les tables ([3]) font directement connaître les valeurs de la constante capillaire a^2 dont la grandeur n'est pas entachée d'erreurs sur la densité. A 1800°C, on a obtenu : 9,3, 9,2 et 9,1 mm^2, chacune de ces valeurs étant une moyenne de 16 mesures. La moyenne générale est ainsi égale à $9,2 \pm 0,1$ mm^2. Cette constante, $a^2 = \gamma/gd$ (γ, tension superficielle; g, accélération due à la pesanteur; d, densité) est la *moitié* de la constante habituellement utilisée. La densité du platine liquide a été récemment mesurée dans ce Laboratoire par L.-D. Lucas, soit $18,82 \pm 0,02$ à 1800°C. Nous proposons ainsi pour le platine $\gamma = 1699 \pm 20$ dynes/cm en précisant que cette valeur expérimentale est une approximation par défaut à cause d'une contamination possible, que nous croyons cependant peu probable, par des traces d'impuretés tensioactives inconnues.

Pour les métaux du Groupe VIII du Système périodique déjà étudiés, on a :

	γ (dynes/cm).	d.	Volume atomique.
Platine à 1800°C	1699	18,82	10,37
Fer à 1550°C	1788	7,01	7,97
Cobalt à 1550°C	1886	7,60	7,75
Nickel à 1550°C	1934	7,64	7,68

On voit que la tension superficielle varie en sens inverse du volume atomique. Cependant, toute généralisation sur des métaux non encore étudiés nous semble être hasardeuse.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) *Thermochemistry for Steelmaking*, I, J. Elliott, Addison-Wesley Publishing Co, 1960.

(2) P. Kozakevitch, *Surface Tension*, chapitre 9 dans *Physico-Chemical Measurements at High Temperatures*, édité par J. O'M. Bockris, J. L. White et J. D. Mackenzie, et publié par Butterworth's Sci. Publ., London, 1959.

(3) P. Kozakevitch et G. Urbain, *Mém. Sc. de la Revue de Métallurgie*, 58, 1961, p. 401.

(4) P. Kozakevitch et G. Urbain, *Mém. Sc. de la Revue de Métallurgie*, 58, 1961, p. 517.

(5) Teneur maximale en impureté : 0,001 %.

(*Département Chimie-Physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Sur la distinction, par la spectroscopie infrarouge, entre les isomères cis et trans des complexes oxaliques.* Note (*) de M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Marcel Delépine.

Lorsqu'un groupe oxalique —OOC—$\overline{\text{COO}}$— est lié par deux coordinences à un atome de métal, pour former un ion complexe dans lequel il conserve au moins un axe binaire, on sait [1], [2] que la vibration de tension $\nu(C=O)$, située vers 1700 cm^{-1}, se dédouble, l'une des composantes (A) étant symétrique par rapport à l'axe, l'autre (B) antisymétrique. Lorsque le complexe contient deux groupes oxaliques, au couplage précédent entre les radicaux carbonyles d'un même ion peut s'en ajouter un autre, lorsqu'on prend en considération les éléments de symétrie de l'ensemble de l'ion complexe.

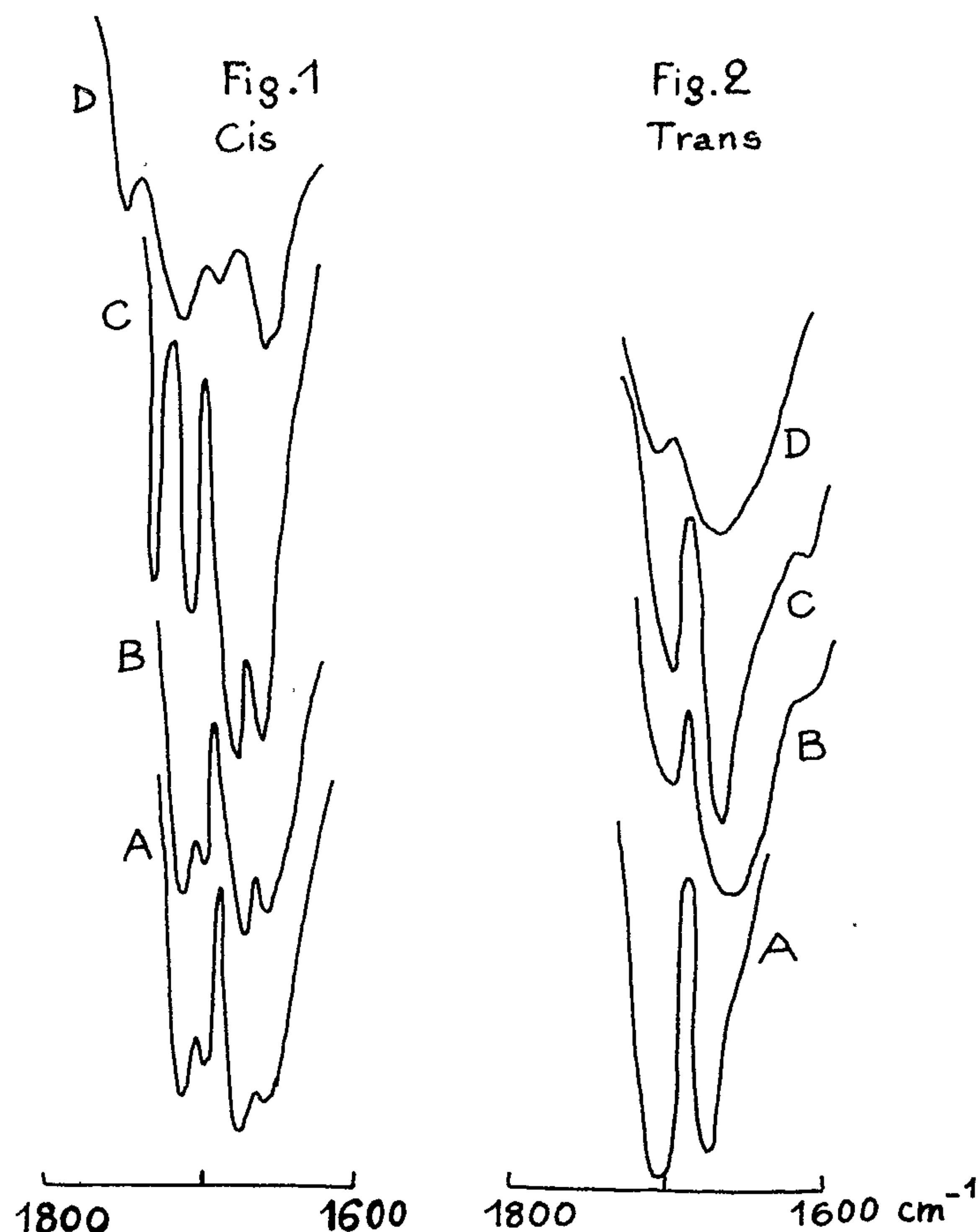
Si l'ion complexe possède un centre de symétrie, comme c'est le cas pour les complexes tétracoordonnés à configuration plane et les complexes hexacoordonnés à configuration octaédrique trans, chacune des vibrations A ou B des deux groupes C_2O_4 peut se coupler symétriquement (g) ou antisymétriquement (u) par rapport au centre. Les vibrations A_g et B_g sont actives en diffusion, les vibrations A_u et B_u le sont en absorption.

Si l'ion complexe possède un axe de symétrie, il faut distinguer plusieurs cas. Les complexes tétracoordonnés à configuration tétraédrique, comme l'est vraisemblablement $K_2[Be(C_2O_4)_2]$, ont un axe inverse d'ordre 4; les vibrations symétriques, antisymétriques et doublement dégénérées par rapport à cet axe devraient apparaître en diffusion, bien que Gaufrès [3] ne les ait pas toutes trouvées; les deux dernières seules sont actives en absorption. Les complexes à configuration octaédrique dans lesquels les deux groupes C_2O_4 sont en position cis possèdent un axe binaire; dans ce cas, il peut y avoir couplage symétrique (a) ou antisymétrique (b) des vibrations A et B par rapport à cet axe; les quatre types de vibration Aa, Ab, Ba et Bb sont permis en absorption et en diffusion.

L'expérience confirme les prévisions précédentes. La coloration des composés rendant difficile l'étude de leur spectre de diffusion, je me suis borné à l'étude de leur spectre d'absorption infrarouge, faite à l'aide d'un spectromètre de « Perkin-Elmer n° 221 ». Les figures 1 et 2 montrent, dans la région intéressante, la transparence d'échantillons solides en poudre, dispersés dans la vaseline. Elles se rapportent à des composés dont la structure est établie de manière incontestable. Parmi les composés cis : $K_3[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]$ (courbe A) et $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$ (courbe B) dédoublés en inverses optiques [4], [5]; $K[Cr(C_2O_4)_2\,en]$ (courbe C) car l'éthylènediamine *en* occupe deux places de coordination contigües [6]; $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (courbe D) dont la configuration cis est prouvée par la condensation en chrome-diol-tétraoxalate [6]. Parmi les composés trans : $K_2[Pt(C_2O_4)_2]$

(courbe A) à configuration plane ([7]); $K_3[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]$ (courbe B) et $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$ (courbe C), séparables de leurs isomères cis ([3]), ([4]); $Na[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (courbe D) que sa couleur et ses propriétés chimiques distinguent de l'isomère cis ([6]).

On voit que les composés trans ne possèdent que deux bandes d'absorption (A_u et B_u); les composés cis en ont quatre (A*a*, A*b*, B*a* et B*b*) ([8]). Comme il est naturel, la séparation des fréquences dues au couplage entre les deux groupes C_2O_4 paraît moindre que celle due au couplage intérieur à chacun d'eux et qu'on observe seule dans les spectres de complexes ne contenant qu'un groupe oxalique.



On peut alors mettre à profit les observations précédentes pour distinguer les structures cis et trans, lorsque d'autres méthodes ne l'ont pas permis. De cette manière, j'ai pu confirmer la structure trans du sel jaune $K[Ir(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]$ ([4]) et du sel de rhodium correspondant. J'ai trouvé que les sels $NH_4[Cr(C_2O_4)_2(NH_3)_2]$ ([6]) et $NH_4[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]$ ([9]) ont la configuration trans, ce qui explique que Riesenfeld et Klement n'aient pu séparer les isomères optiques de ce dernier. Par contre, les spectres

indiquent une disposition relative en cis des groupes oxaliques dans le sel de Durrant ([10]), ainsi qu'une configuration cis pour le composé $K_3[Ir(C_2O_4)_2(NO_2)_2]$, que ce soit l'isomère cis ou trans du sel $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$ dont on parte pour le préparer, et bien qu'il ait résisté aux tentatives de dédoublement optique à l'aide de la strychnine ([11]).

(*) Séance du 6 novembre 1961.

([1]) M. J. SCHMELZ et coll., *Spectrochimica Acta*, 9, 1957, p. 51.
([2]) R. GAUFRES et J. P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 81.
([3]) R. GAUFRES, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 325.
([4]) M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, 19, 1923, p. 145.
([5]) M. DELÉPINE, *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 27, 1929, p. 485.
([6]) A. WERNER, *Ann. Chem.*, 406, 1914, p. 261.
([7]) M. VEZES, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1899, p. 172.

([8]) Les sels hydratés montrent, entre 1 600 et 1 630 cm^{-1}, une bande plus ou moins forte, qui disparaît par déshydratation.

([9]) E. RIESENFELD et R. KLEMENT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 124, 1922, p. 11.
([10]) E. G. PERCIVAL et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc. London*, 1929, p. 2629.
([11]) M. DELÉPINE, Communication personnelle (Inédit).

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé ferromagnétique, le germaniure de fer*, Fe_2Ge. Note (*) de MM. **Pierre Lecoq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé Fe_2Ge est ferromagnétique et présente de très forts écarts stœchiométriques.

L'examen du diagramme fer-germanium montre l'existence d'une solution solide de germanium dans le fer (phase α), d'un composé défini de formule idéale Fe_2Ge, de structure hexagonale (phase β) et d'un composé défini, de formule idéale $FeGe_2$, de structure quadratique (phase δ) ([1]), ([2]), ([3]). Mais les limites de ces diverses phases n'ont pas été définies et les propriétés magnétiques n'ont fait l'objet d'aucune étude.

Nous avons préparé par diffusion dans l'état solide toute une série d'alliages Fe Ge de teneur de 25 à 60 % at. de Ge. Le mélange de fer pulvérulent (99,99 %) et de germanium (99,9 %) est homogénéisé au mortier et scellé sous vide en ampoule de silice. Après une diffusion de 7 jours à 880°, les échantillons sont trempés à l'eau; ils ont l'aspect métallique, ils sont attirables à l'aimant.

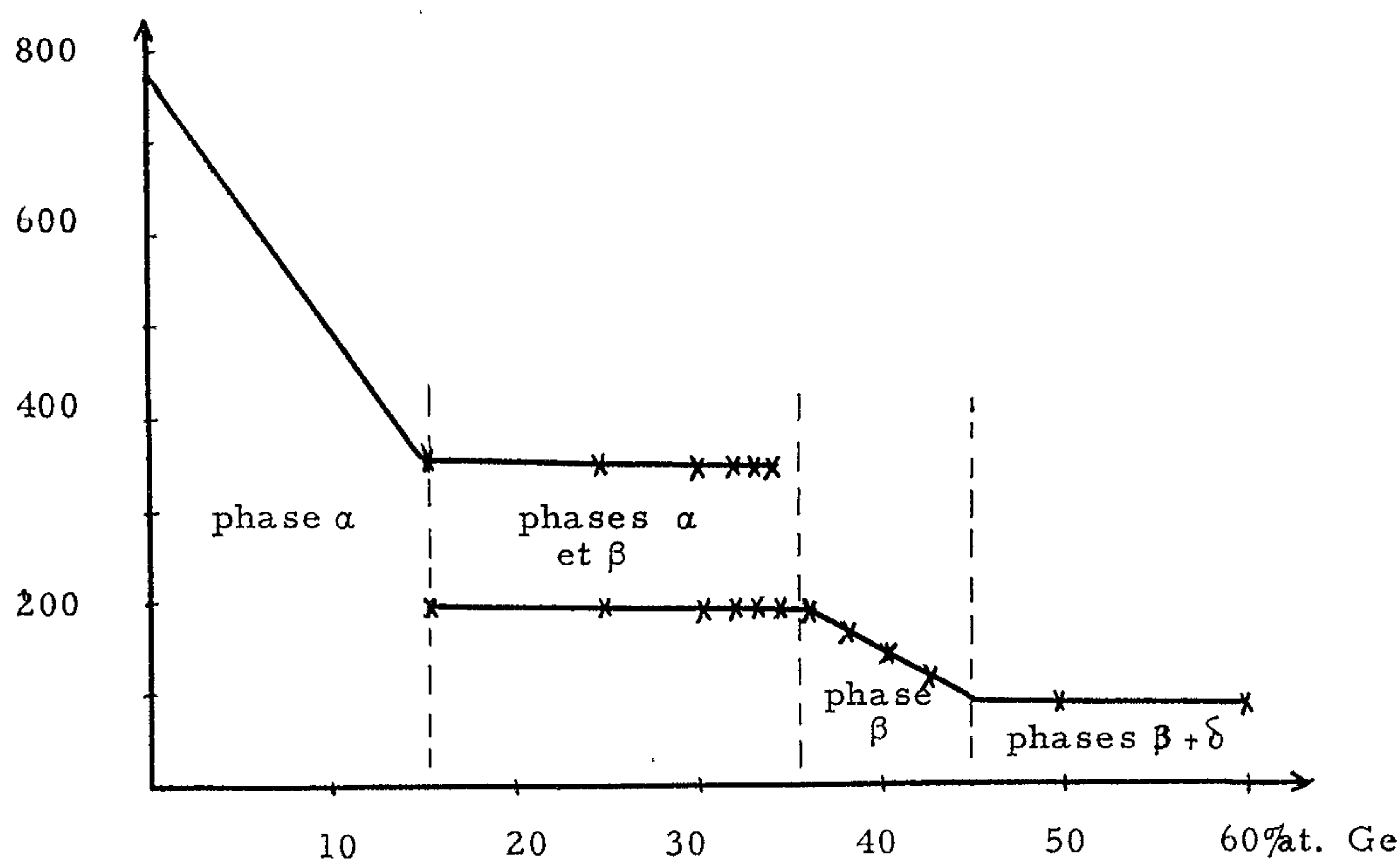
L'analyse thermomagnétique ([4]) nous a permis de montrer l'abaissement du point de Curie du fer α par substitution du fer par le germanium et de mettre en évidence que le composé Fe_2Ge était ferromagnétique, ce qui n'avait jamais été dit, et que son point de Curie subissait d'importantes variations suivant la teneur en germanium.

En effet quand la teneur en germanium croît, le point de Curie du fer α (θ_1) s'abaisse de 765° jusque vers 370°. A 25 % de Ge la courbe thermomagnétique indique l'existence de deux points de Curie, l'un à 205° (θ_2), l'autre à 365° (θ_1). Quand la teneur en germanium augmente, l'importance de l'anomalie à 205° s'accroît, tandis que celle de 365° diminue et disparaît (à 36 %). De 36 à 45 % Ge, il n'esiste qu'un seul point de Curie qui s'abaisse de 205 à 100°. Au-delà de 45 %, le point θ_2 reste fixe à 100°, mais l'aimantation diminue progressivement. La figure résume ces résultats.

L'interprétation des faits est immédiate. Lorsque la phase α est saturée en Ge ($15\% - \theta_1 = 365°$) apparaît le composé Fe_2Ge qui voit sa composition varier, lorsqu'il n'est plus en présence de la phase α, ce qui entraîne un abaissement de θ_2 de 205 à 100°. Le composé Fe_2Ge présente donc un écart de composition stœchiométrique important puisque sa teneur en germanium peut varier de 36 à 45 %.

Les diagrammes X confirment cette interprétation : les raies du fer légèrement déformées disparaissent en même temps que θ_1. De 36 à 45 %, seule la phase β est présente. Au-delà de 45 % apparaissent progressivement les raies de la phase δ ($FeGe_2$).

L'examen de la structure hexagonale de Fe_2 Ge (type B 8/2) montre l'existence de deux types d'atome de fer : les Fe_I, assez éloignés des atomes de germanium, situés dans les plans de cote o, $c/2$, et c, les Fe_{II} proches des atomes de germanium situés dans les plans $c/4$ et $3c/4$. L'excès de germanium par rapport à la formule Fe_2 Ge peut s'interpréter par des lacunes de Fe_{II} : si tous les sites Fe_{II} sont occupés, la teneur en germanium



est de 33,3 %; s'ils sont tous inoccupés, la teneur en Ge s'élève à 50 %. Les teneurs de 36 et 45 %, qui sont les limites du domaine β à la température de 800°, se trouvent à l'intérieur de ces limites déduites de l'examen de la structure.

L'évolution du moment magnétique à saturation de la phase Fe_2 Ge en fonction de la teneur en germanium permettra de juger du type des liaisons dans ce composé et de confirmer le mécanisme proposé pour interpréter les écarts de composition stœchiométriques.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) RUTTEWIT et MASING, *Z. Metallkunde*, 32, 1940, p. 52.

(2) LAVES et WALLBAUM, *Z. angew. Mineral.*, 4, 1941-1942, p. 17.

(3) CASTELLIZ, *Monatsh. Chem.*, 84, 1953, p. 765.

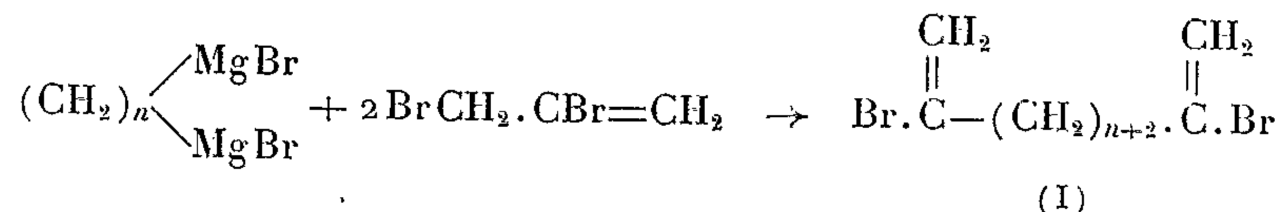
(4) LECOCQ et MICHEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1452.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les dimagnésiens vinyliques.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Michel Noël**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a préparé divers bromures $Br.C(=CH_2).(CH_2)_n.C(=CH_2).Br$. En milieu tétrahydrofuranne ils ont donné des dimagnésiens. Ceux-ci sont susceptibles des applications habituelles; ainsi leur carbonatation a fourni les diacides $CH_2=C(COOH).(CH_2)_n.C(COOH)=CH_2$.

Les composés bifonctionnels ω — ω′ permettent l'obtention de macromolécules par des réactions intermoléculaires ou de macrocycles par condensation intramoléculaire. Nous avons tenté d'introduire des groupes vinyles dans de tels composés pour en accroître l'intérêt et dans le but de généraliser la réaction découverte par l'un de nous ([1]).

Les *dibromo-oléfines* (I) ont été préparées en condensant, selon Lespieau ([2]), le dibromo-2.3 propène-1 sur les dimagnésiens saturés :



$$(CH_2)_n(MgBr)_2 + 2\,BrCH_2.CBr{=}CH_2 \rightarrow Br.C(=CH_2)-(CH_2)_{n+2}.C(=CH_2).Br \quad (I)$$

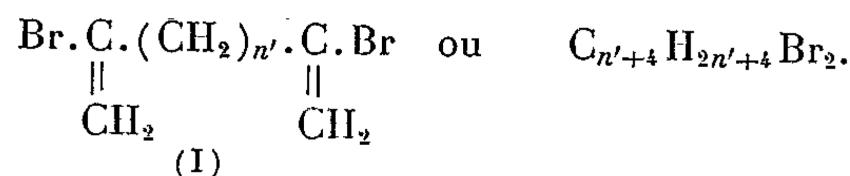
Nous avons utilisé les ω — ω′ dibromoalcanes $Br(CH_2)_nBr$ avec $n = 4$, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

Les dibromures $n = 4$ et 5 sont des produits commerciaux. Les autres ont été obtenus par action de HBr sur les ω — ω′-glycols correspondants. Certains de ceux-ci ($n = 7, 8, 9$) ont été préparés par réduction des diesters méthyliques des diacides au moyen de KBH_4, en présence de LiCl, en milieu tétrahydrofuranne (THF).

Les dibromures $Br(CH_2)_nBr$ donnent, avec des rendements variables en milieu éthéré, les dérivés bis-métalliques $M(CH_2)_nM$ (M = Li, MgBr) quand $n \geqq 4$ ([3]), ([4]).

Le dimagnésien saturé a été ajouté lentement à une solution, portée à reflux, du 2.3-dibromopropène dans le THF.

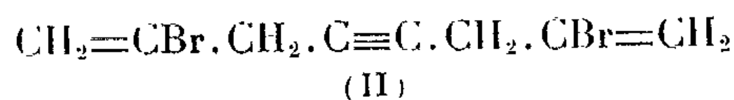
Les composés (I) ainsi obtenus sont les suivants :



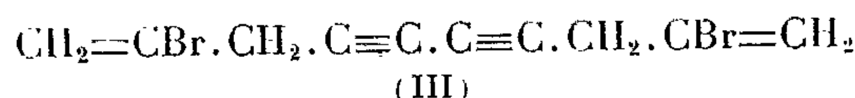
$$Br.C(=CH_2).(CH_2)_{n'}.C(=CH_2).Br \quad (I) \quad \text{ou} \quad C_{n'+4}H_{2n'+4}Br_2.$$

$n' = n+2$.	$É_p$.	d_4^t.	n_D^t.	Rdt %.	Br % tr.	Br % calc.
6	87/0,1	1,3842/20	1,5072/20	16	53,80	54,00
7	102/0,1	1,3636/20	1,5057/20	46	51,31	51,54
8	115/0,2	1,3391/20	1,5045/20	36	49,10	49,32
9	116/0,08	1,2979/20	1,5026/20	52	46,99	47,26
10	126/0,08	1,2780/20	1,5006/20	51	45,35	45,38
11	143/0,08	1,2408/20	1,4988/20	62,5	43,50	43,64
12	151/0,08	1,2272/20	1,4956/20	45	42,14	42,04

Enfin, des dibromures vinyliques à liaisons triples ont été obtenus par la réaction de Lespieau :



$$CH_2{=}CBr.CH_2.C{\equiv}C.CH_2.CBr{=}CH_2 \quad (II)$$



$$CH_2{=}CBr.CH_2.C{\equiv}C.C{\equiv}C.CH_2.CBr{=}CH_2 \quad (III)$$

(II) par le dimagnésien de l'acétylène.

(III) par le monomagnésien et oxydation duplicative de

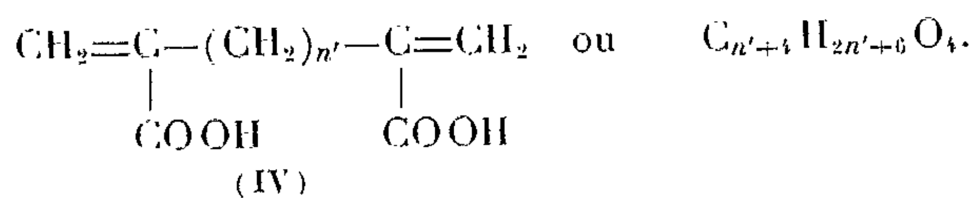


$$CH{\equiv}C.CH_2.CBr{=}CH_2.$$

Les magnésiens ont été carbonatés vers — 60° par addition lente à une suspension éthérée de CO_2 solide.

Les bromures (II) et (III) ont été sans action sur le magnésium, tant dans l'éther que dans le THF, fait dû, sans doute, à l'existence des groupes méthylènes actifs.

Les dibromures (I) n'attaquent le magnésium qu'en milieu THF. Les dimagnésiens formés ont conduit aux diacides de structure bis-méthacrylique (IV)



$$CH_2{=}C(COOH){-}(CH_2)_{n'}{-}C(COOH){=}CH_2 \quad \text{ou} \quad C_{n'+4}H_{2n'+6}O_4. \quad (IV)$$

$n' = n+2$.	F (°C).	Rdt %.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
6	122,5	64	63,69	63,85	8,02	8,24
7	83	61,7	64,97	64,63	8,38	8,27
8	110	56	66,12	66,18	8,72	9,00
9	81	61	67,14	67,18	9,01	9,19
10	108	50	68,05	67,89	9,28	9,31
11	86	56,8	68,90	69,24	9,52	9,69
12	78	65	69,65	69,22	9,74	9,89

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510; *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 728.

(2) Lespieau et Bourguel, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1584.

(3) *Quat. Rev.*, 11, (2), 1957, p. 109-120.

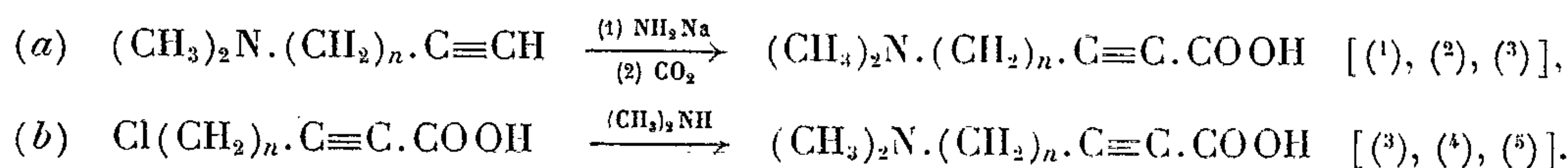
(4) J. Colonge et R. David, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 279.

(Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides et leurs dérivés. Carbonatation du diméthylamino-1 hexyne-5 et réaction du chloro-7 heptyne-2 oïque avec les amines.* Note [*] de MM. **Martin Olomucki** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La carbonatation du diméthylamino-1 hexyne-5 n'a pas conduit à l'acide diméthylamino-7 heptyne-2 oïque, mais à un composé qui, d'après ses propriétés, serait la (diméthyl-1.1 pipéridylidène-2) acétobétaïne. Des résultats analogues ont été obtenus par action de la diméthylamine sur l'acide chloro-7 heptyne-2 oïque. L'action de la triméthylamine sur le même chloroacide a fourni la triméthylheptynobétaïne.

Pour la synthèse des aminoacides acétyléniques de formule générale $(CH_3)_2N.(CH_2)_n.C{\equiv}C.COOH$ (n = 1, 2, 5 et 9), nous avions indiqué la possibilité d'utiliser, entre autres, l'une des voies suivantes :



(a) $(CH_3)_2N.(CH_2)_n.C{\equiv}CH \xrightarrow[(2)\ CO_2]{(1)\ NH_2Na} (CH_3)_2N.(CH_2)_n.C{\equiv}C.COOH$ [(1), (2), (3)],

(b) $Cl(CH_2)_n.C{\equiv}C.COOH \xrightarrow{(CH_3)_2NH} (CH_3)_2N.(CH_2)_n.C{\equiv}C.COOH$ [(3), (4), (5)].

En cherchant ensuite à appliquer ces méthodes au terme dans lequel $n=4$, nous avons constaté que les propriétés du produit obtenu sont en désaccord avec celles que devrait avoir l'acide diméthylamino-7 heptyne-2 oïque.

Ainsi, la carbonatation du diméthylamino-1 hexyne-5 nous a fourni avec un rendement élevé un produit A, qui se décompose sans fondre vers 245° et dont la formule brute correspond au monohydrate de l'acide diméthylaminoheptynoïque, $C_9H_{15}O_2N.H_2O$. Cependant, ce produit est neutre en solution alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine.

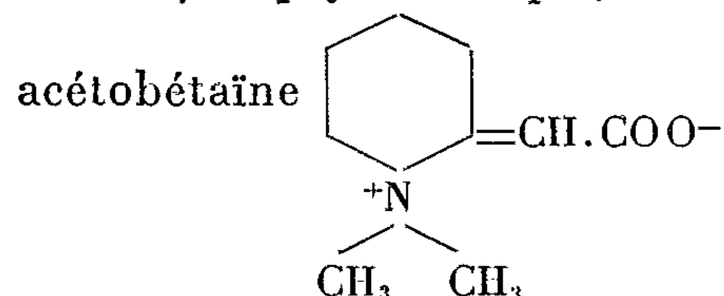
Avec l'acide chlorhydrique, il donne un dérivé B, $F_{(\text{éthanol})}$ 207-210° (décomp.), de formule $C_9H_{15}O_2N.HCl$, qui est monoacide vis-à-vis de la phénolphtaléine, aussi bien en solution aqueuse qu'alcoolique. Avec l'acide sulfurique, il fournit un dérivé C, $F_{(\text{éthanol})}$ 169°, de composition $C_9H_{15}O_2N.H_2SO_4$, diacide dans les mêmes conditions.

Le spectre infrarouge du dérivé B permet de constater l'absence de bande correspondant à la fonction acétylénique. On trouve, par contre, une raie à 1685 cm^{-1}, qu'on pourrait éventuellement attribuer à une double liaison; toutefois cette région du spectre est perturbée par l'absorption due au groupement carboxylique.

Au cours de l'hydrogénation catalytique du composé A, en présence de platine Adams, nous avons constaté l'absorption de deux molécules d'hydrogène et l'apparition simultanée d'un équivalent d'acidité, dosable en solution alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine. Le produit résultant a été identifié comme étant l'acide diméthylamino-7 heptanoïque, $(CH_3)_2N.(CH_2)_6.COOH$, déjà préparé par nous précédemment [5].

L'ensemble de ces résultats nous a incités à supposer que les composés A, B et C pourraient être, respectivement, l'hydrate, le chlor-

hydrate et le sulfate d'un isomère hétérocyclique de l'acide diméthyl-amino-7 heptyne-2 oïque, à savoir de la (diméthyl-1.1 pipéridylidène-2) acétobétaïne

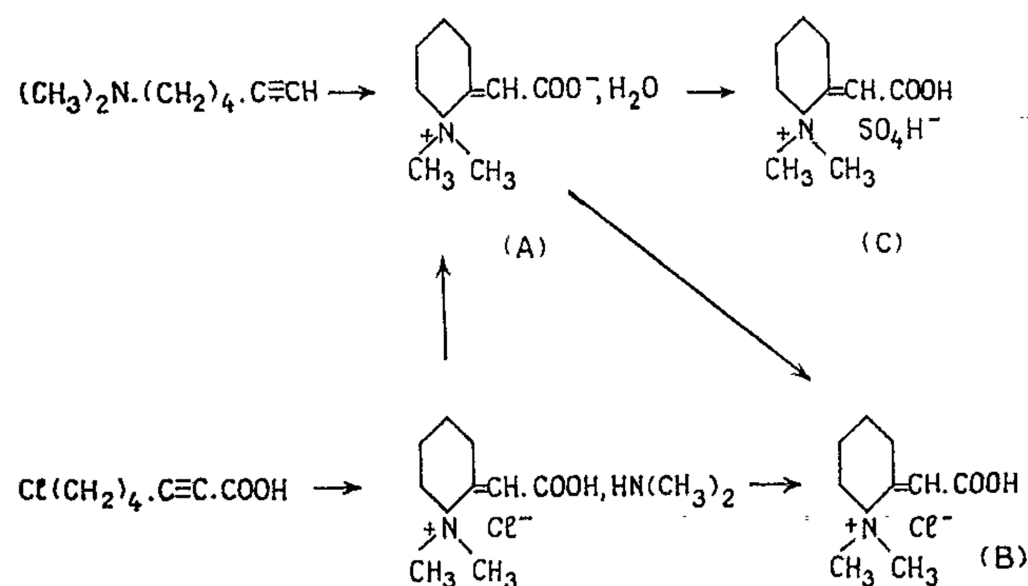


Cette formule rend compte des observations d'ordre analytique et spectrographique que nous venons d'exposer. Elle explique également les résultats de l'hydrogénation catalytique, au cours de laquelle il y aurait, en plus de la saturation de la double liaison, une coupure entre l'azote et le carbone 2 de l'hétérocycle. De telles hydrogénolyses sont connues [6].

Un cas où une amine ε-acétylénique engendre un composé hétérocyclique a déjà été traité dans la littérature. En effet, Campbell, Fatora et Campbell [7] ont observé que le pK du diméthylamino-1 hexyne-5, $(CH_3)_2N.(CH_2)_4.C\equiv CH$, en solution aqueuse croît avec le temps et ils ont attribué ce fait à une transformation progressive de cette base faible en diméthyl-1.1 méthylène-2 pipéridinium, base forte.

Remarquons toutefois que dans notre cas le produit A, considéré comme un dérivé pipéridinium, semble se former directement; en effet, jusqu'à présent nous n'avons jamais pu isoler l'aminoacide aliphatique.

Nous avons obtenu des résultats analogues en faisant appel à la deuxième méthode de synthèse des aminoacides acétyléniques. Nous sommes partis de l'acide chloro-7 heptyne-2 oïque, $Cl(CH_2)_4.C\equiv C.COOH$, $É_{0,5}$ 130°, n_D^{20} 1,4920, produit préparé précédemment dans notre laboratoire en collaboration avec J.-P. Guermont par carbonatation du chloro-1 hexyne-5. L'action d'un excès de diméthylamine aqueuse sur ce chloroacide a fourni un composé de formule brute $C_{11}H_{23}O_2N_2Cl$, $F_{éthanol}$ 172° (décomp.), qui est le sel de diméthylamine du produit B, lequel s'obtient d'ailleurs facilement à partir de ce corps par simple chauffage à 100° sous vide. D'autre part le même sel, traité par l'oxyde d'argent, a fourni le produit A, à partir duquel nous avons obtenu les dérivés B et C.



En admettant pour les composés obtenus la structure hétérocyclique indiquée plus haut, l'ensemble des réactions que nous venons de décrire peut être représenté par le schéma ci-avant.

Il nous a alors semblé intéressant d'étudier la réaction de l'acide chloro-7 heptyne-2 oïque avec la triméthylamine. En laissant en contact ces deux composés en solution aqueuse, puis en traitant le mélange réactionnel par l'oxyde d'argent, nous avons obtenu avec un bon rendement la méthylbétaïne de l'acide diméthylamino-7 heptyne-2 oïque, $(CH_3)_3\overset{+}{N}.(CH_2)_4.C{\equiv}C.COO^-$.

Cette nouvelle bétaïne montre dans l'infrarouge une absorption à 2 240 cm^{-1}, caractéristique de la fonction acétylénique bisubstitué. Son point de décomposition instantanée se situe vers 260-265°. Avec l'acide chlorhydrique elle donne un chlorhydrate, $F_{(\text{éthanol})}$ vers 220° (décomp. instantanée) et, avec l'acide picrique, un picrate, $F_{(\text{éthanol})}$ 105°.

Par hydrogénation catalytique de l'heptynobétaïne, en présence de palladium sur alumine ou sur charbon actif, nous avons obtenu la bétaïne saturée correspondante, la triméthylheptanobétaïne, $(CH_3)_3\overset{+}{N}.(CH_2)_6.COO^-$, décomp. instantanée vers 350°. Chlorhydrate, $F_{(\text{éthanol})}$ 233-234°. Iodhydrate, $F_{(\text{éthanol})}$ 175°. Picrate, $F_{(\text{éthanol})}$ 111°. A titre de comparaison nous avons également préparé cette bétaïne saturée et ses dérivés en partant des acides chloro- et iodo-7 heptanoïque.

Ce travail est poursuivi dans diverses directions.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1338.
(2) I. Marszak et M. Olomucki, *Bull.*, 1959, p. 182.
(3) M. Olomucki, *Ann. Chim.*, (13), 5, 1960, p. 845.
(4) M. Olomucki et I. Marszak, *Bull.*, 1959, p. 315.
(5) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 286.
(6) J. W. Cornforth et A. J. Henry, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 597.
(7) K. N. Campbell, F. C. Fatora et B. K. Campbell, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1141.

(*Institut National de Recherche Chimique Appliquée et Centre National de la Recherche Scientifique.*)

GÉOCHIMIE. — *Sur l'altération spontanée du granite en milieu naturel : résultats obtenus au bout de 30 ans dans l'expérience lysimétrique de Versailles.* Note (*) de M. **Georges Pedro**, transmise par M. Jacques Bourcart.

En 1930, A. Demolon et E. Bastisse ont disposé dans une case lysimétrique 800 kg d'un granite à deux micas [1] sous forme de fragments de 2 à 4 mm, afin d'étudier les évolutions granulométrique et géochimique provoquées par l'action des agents atmosphériques *et en l'absence de toute végétation.* Ils ont donné ensuite en 1935 et en 1945 les premiers résultats de cette expérience de longue durée [2]. Le but de cette Note est de faire le point de l'essai en 1960, soit au bout de 30 ans.

Le climat du parc de Versailles a été caractérisé pendant la période 1930-1960 [3] par une température et une pluviométrie annuelles moyennes de 10,3°C et de 588 mm, cette dernière étant généralement bien répartie au cours de l'année. Au bout de 30 ans, la hauteur totale des précipitations reçues par la case représente ainsi 17 648 mm dont 45 %, soit 7 991 mm ont effectivement drainé à travers la masse granitique.

L'action des agents climatiques pendant les 30 ans a profondément modifié la constitution physique du matériau primitif : on se trouve aujourd'hui en présence d'un ensemble pulvérulent qui rappelle incontestablement un *sol.* De fait, les fragments originels de 2 à 4 mm ne représentent plus que 8,70 % de la masse; 91,3 % du granite initial ont subi une évolution granulométrique dont la progression est indiquée ci-après :

Années.	Durée.	Fragments 2-4 mm.	Granulométrie des particules < 2 mm.				pH.
			2-0,2 mm.	200-20 μ.	20-2 μ.	< 2 μ.	
1930.....	Départ	100 %	0	0	0	0	6,85
1935.....	5 ans	Non dét.	71,00	25,25	2,95	0,80	Non dét.
1945.....	15 »	»	64,75	29,50	3,85	1,45	7,80
1960.....	30 »	8,7 %	31,00	62,00	4,60	2,40	7,75

La production d'argile *granulométrique* (< 2 μ) qui constitue la fraction la plus caractéristique de la pédogenèse se poursuit donc régulièrement : pour 800 kg de matériel initial, il s'est formé 6,5 kg d'argile en 1935, 12,0 kg en 1945 et 17,5 kg en 1960, soit environ 0,5 kg par an sous le climat considéré.

A côté de cette profonde transformation granulométrique, l'évolution géochimique a été très peu marquée. C'est ce qui ressort de l'étude analytique des eaux de drainage en général [4] et de celle réalisée en particulier pour 1960. Les données relatives à l'exportation totale pendant la période 1930-1960 ont été rassemblées dans le tableau suivant :

Drainage.	SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	MgO.	CaO.	Na_2O.	K_2O.	Total.
Poids exporté en 30 ans (g)......	81,5	2,0	1,2	34,7	232,0	53,2	108,0	542,6
% par rapport à la quantité initiale en chaque élément..........	0,014	0,002	0,010	0,70	3,00	0,35	0,30	0,07

L'examen pour chaque élément du pourcentage exporté par rapport à la quantité existant à l'origine dans les 800 kg de granite de la case montre que le lessivage a été au total peu intense et qu'il n'a pu, de ce fait, provoquer des variations perceptibles dans la composition chimique de la masse globale. C'est ce que nous avons essayé de constater en comparant l'ensemble des analyses effectuées sur le granite résiduel. Mais la variation des teneurs est assez anarchique et au moins pour certains éléments, hors de proportions avec ce que donnent les lessivages annuels. Ces erreurs expérimentales élevées sont probablement attribuables aux incidents survenus dans le Centre au cours de la dernière période (bombardement, transfert de la case, etc.).

Granite (Case)....	SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	MgO.	CaO.	Na_2O.	K_2O.	H_2O.	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$.
1930....	74,75	13,50	1,50	0,60	0,90	1,86	4,63	0,90	9,35
1935....	74,26	14,52	1,67	0,64	1,27	1,84	4,76	0,84	8,80
1945....	74,12	14,73	1,77	0,64	1,28	1,81	4,80	0,90	8,55
1960....	74,09	14,11	1,82	1,38	1,00	2,40	3,60	1,60	8,90

Dans les fractions les plus fines et notamment dans la fraction $< 2\ \mu$, une certaine évolution peut toutefois être mise en évidence. Elle reste, néanmoins, peu importante et n'a abouti jusqu'alors à *aucune argile de néogenèse* : les particules $< 2\ \mu$ étudiées au moyen des rayons X et de l'analyse thermique sont uniquement constituées par les minéraux *primaires* (quartz, feldspaths, micas) associés à quelques gels amorphes.

Argile $< 2\mu$.	SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	MgO.	CaO.	Na_2O.	K_2O.	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$.
1935....	63,60	23,70	2,93	1,80	1,10	2,00	4,87	4,55
1945....	63,00	22,60	5,23	1,55	1,35	0,75	5,46	4,70
1960....	58,60	21,90	5,80	2,40	1,25	3,00	6,35	4,55

En conclusion, le matériel granitique abandonné depuis 30 ans à l'action des agents atmosphériques a subi une évolution qui, suivant le point de vue d'où l'on se place, peut apparaître comme très rapide ou très lente : en effet, si la transformation granulométrique qui résulte de la microdivision accélérée des minéraux de la roche sous l'action du drainage est spectaculaire, l'évolution chimique est à peu près insensible et la néogenèse argileuse inexistante. De ce fait, l'altération climatique du granite a abouti à la formation d'un sol « brut » caractérisé par une forte teneur en bases et un pH élevé; on remarque ainsi qu'une roche de type « acide »

peut facilement conduire, au début de son altération, à un sol de réaction *alcaline*.

Enfin, on peut interpréter ces observations en les comparant aux données expérimentales mises en évidence récemment dans les études de laboratoire (5). Si l'on utilise les quantités d'eau percolées comme élément de transposition, on constate alors que le drainage *total* à travers la case lysimétrique (7 991 mm) représente à peine 8 jours de lessivage en extracteur Soxhlet. Il semble donc tout à fait normal dans ces conditions que l'évolution du granite en soit encore, après 30 ans d'expérience, au stade de la microdivision des minéraux primaires, c'est-à-dire à la toute première phase de l'altération géochimique.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) Quartz : 48,6 %; orthose : 11,0 %; oligoclase : 18,5 %; muscovite : 16,7 %; biotite : 5,4 %.

(2) A. DEMOLON et E. BASTISSE, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 736 et 223, 1946, p. 115.

(3) Station Centrale de Bioclimatologie, C. N. R. A., Versailles.

(4) E. BASTISSE, *Ann. Agronomiques*, 21, 1951, p. 727-781.

(5) A. OBERLIN, S. HENIN et G. PEDRO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2006; G. PEDRO, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1697.

(*Laboratoire des sols, C. N. R. A., Versailles.*)

PÉDOLOGIE. — *Étude* in vitro *de l'influence des litières forestières sur la minéralisation de l'azote organique dans un mull acide.* Note de M. **Paul Lossaint**, présentée par M. Raoul Combes.

Pendant une incubation de sept mois à 28° d'un mull forestier acide additionné de différentes litières d'arbres forestiers à raison de 2 %, on observe une fixation de l'azote minéral, d'intensité et de durée variables selon les espèces utilisées. La nitrification n'est fortement diminuée par rapport au témoin que pendant le premier mois de la décomposition.

On sait que l'addition de substances organiques à un sol entraîne une fixation intense, sous forme protéique de l'azote minéral disponible, pendant la décomposition de ce matériel. On explique ce phénomène par une brusque activation de la flore zymogène qui nécessite des quantités importantes d'azote pour ses synthèses protéiques et qui s'en approvisionne auprès de NH_4 et NO_3 minéralisés. Une autre cause de la diminution de l'azote minéral, mais de moindre importance, est sa fixation dans les molécules d'acides humiques au cours de l'humification de ces produits.

De nombreuses mesures par la méthode d'incubation ont été faites par différents auteurs [*voir* bibliographie *in* (2)] dans le but d'étudier le compostage de produits de ferme et l'influence des enfouissements de paille et d'engrais verts sur la dynamique de l'azote minéral. A notre connaissance, aucune étude de l'influence d'additions de litières forestières n'a été entreprise.

Conditions expérimentales. — Le sol utilisé est un mull acide de pH 4,9 à 6,3 % de matière organique provenant d'une coupe forestière de quatre ans. Malgré sa forte acidité et son rapport C/N élevé (18), ce sol nitrifie intensément. Ainsi il libère en deux semaines à 28°, 195.10^{-6} d'azote minéral (rapporté à la terre sèche), avec un taux de nitrification moyen de 85 %. Le profil est celui d'un sol légèrement podzolique. Les expériences ont été réalisées avec cinq types de litières : l'Aulne, le Charme, le Chêne, le Hêtre et le Pin, les feuilles ayant été récoltées en automne, dès leur chute, séchées à l'air et finement broyées jusqu'à passage au tamis de 1 mm.

100 g de terre fraîchement prélevée passée au tamis de 4 mm sont mélangés intimement avec 2 % en poids de ces différentes litières et disposés dans des fioles coniques de 500 ml bouchées au coton, à raison de sept récipients par type de litière. L'humidité a été maintenue pendant toute la durée de l'expérience, soit sept mois, à 80 % de l'humidité équivalente. Les dosages ont été effectués par la méthode de Drouineau à des intervalles de 15 jours au début de l'expérience, d'un mois à un mois et demi par la suite.

Résultats et discussion. — Les dosages ont révélé la présence à la fois de NH_4 et de NO_3 aussi bien dans les échantillons traités que dans le

témoin. Les valeurs portées sur le graphique 1 ont été obtenues en soustrayant les chiffres de la terre témoin incubée de ceux des échantillons

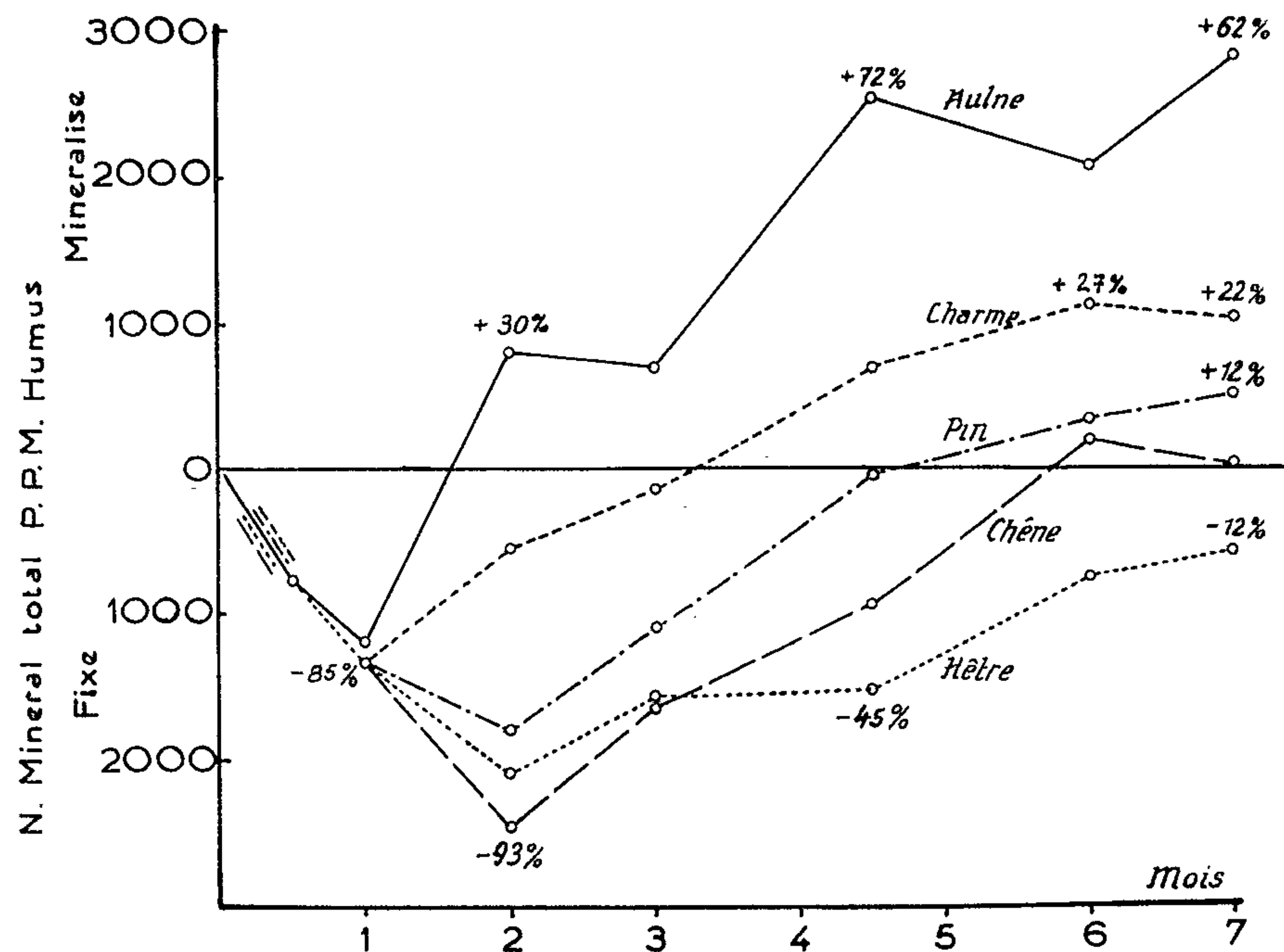


Fig. 1.
(Les chiffres représentent l'augmentation ou la diminution exprimés en pour-cent de la minéralisation du témoin.)

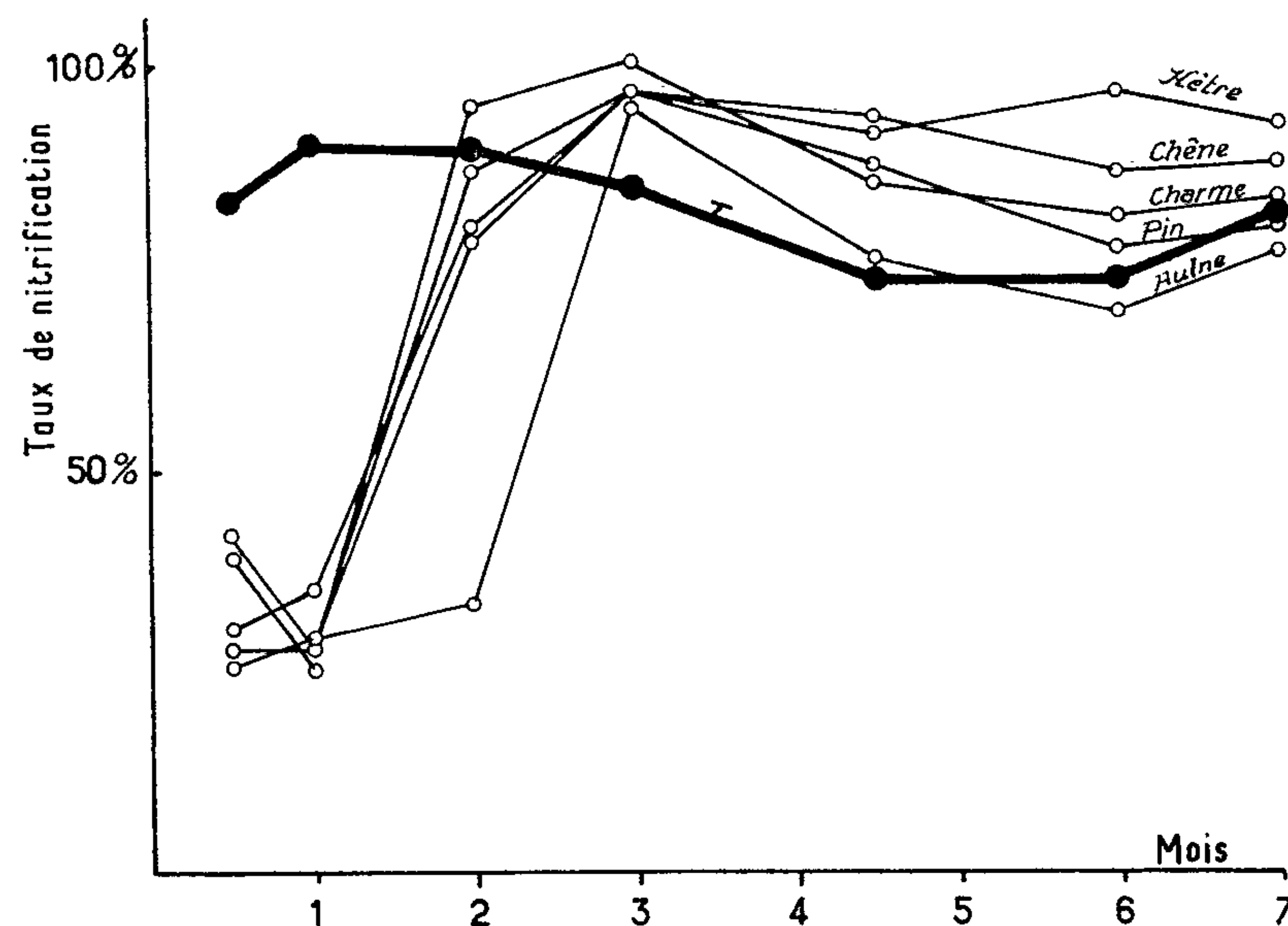


Fig. 2.
En ordonnée : $N—NO_3 \times 100/N—NO_3 + N—NH_4$.

traités à chaque date de prélèvement. Les valeurs situées au-dessus de la ligne horizontale « témoin » représentent l'azote minéralisé tandis que les

valeurs situées en dessous de cette ligne correspondent à l'azote fixé. On constate pendant le premier mois d'incubation une fixation d'azote pour toutes les espèces. Cette fixation persiste pendant cinq et six mois respectivement chez le Pin et le Chêne et même plus de sept mois chez le Hêtre. Chez l'Aulne, par contre, on assiste, après une courte phase d'un mois de fixation, à une libération importante d'azote minéral qui est à sept mois de 62 % supérieure à celle du témoin. Le Charme également, quoique à un degré moindre, provoque une activation de l'humus (22 % après sept mois).

L'intensité et la durée de la fixation biologique de l'azote minéral sont en liaison très étroite avec le pouvoir de décomposition de ces différentes litières que nous avons étudié dans un travail antérieur ([3]) et qui est, lui-même, en rapport avec certaines propriétés chimiques des feuilles mortes telles leur rapport C/N et leur teneur en substances hydrosolubles.

En ce qui concerne l'évolution de l'azote nitrique, le graphique montre que le taux de nitrification est assez constant dans le témoin (72 à 90 %). Il n'en est plus de même lorsqu'on y ajoute des litières. On observe alors une forte baisse du taux de nitrates pendant un à deux mois suivie d'une remontée brutale. Par la suite, ces taux se maintiennent à un niveau supérieur à celui du témoin.

Ce déficit relatif en nitrates pendant le début de l'incubation peut être dû à plusieurs causes. On peut penser à un défaut de production dont la raison serait à rechercher dans une éventuelle inhibition des organismes nitrificateurs par des toxines apportées par les litières. On peut aussi imaginer que les nitrates seraient fixés de façon préférentielle par la microflore du sol, mais ceci serait contraire à l'opinion de nombreux auteurs qui admettent que les microorganismes préfèrent l'azote ammoniacal ([2]). Enfin, troisième hypothèse : au début de la décomposition il y aurait libération intense d'ammoniaque que les nitrificateurs n'arriveraient pas à transformer assez rapidement, d'où une accumulation relative de cette forme d'azote.

En résumé, l'Aulne et le Charme, considérés généralement comme des essences améliorantes vis-à-vis du sol, le sont en particulier en ce qui concerne la dynamique de l'azote minéral de ce dernier.

([1]) W. D. Burge et F. E. Broadbent, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 25, n° 3, 1961.

([2]) G. Simon-Sylvestre, *Thèse*, Paris, 1960.

([3]) P. Lossaint, *Thèse*, Strasbourg, 1959 et *Ann. Agron.*, 10, n° 4, 1959, p. 369-414; n° 5, 1959, p. 483-542.

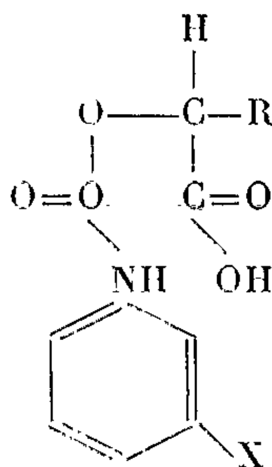
(*Laboratoire de Phytosociologie et Pédologie, Institut de Botanique, Strasbourg.*)

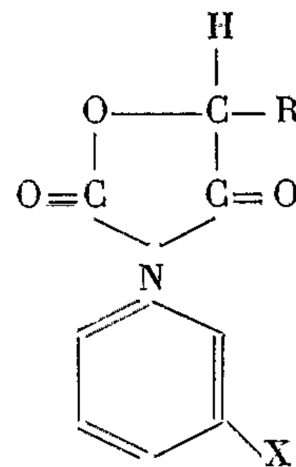
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action mitoclasique de diverses oxazolidinediones*.2-4. Note de MM. **René Billaz** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

On a comparé l'activité mitoclasique de sept phényl-3 alkyl-5 oxazolidinedione-2.4, régulatrices de croissance de végétaux. Elle est forte pour tous les dérivés métachlorophényl, moyenne s'il n'y a pas de substitution, et nulle pour les substitutions para. L'activité est également maximale pour la substitution en méta d'un chlore sur un phénylcarbamate de l'acide lactique.

Certains phénylcarbamates tels que le 3-chlorophénylcarbamate d'isopropyle sont de puissants inhibiteurs de croissance, propriété qui les a fait utiliser comme herbicides ([1]), ([2]). L'analogie de structures entre ces corps et les phényloxazolidinediones qu'on obtient par cyclisation de la chaîne latérale nous a amenés à entreprendre une étude des propriétés herbicides de ces dernières.

Phényl carbamate d'acide alcools (I) Phényl-3 alkyl-5 oxazolidinediones-2.4 (II)





Pour la famille des phényloxazolidinediones, le maximum d'activité herbicide correspond à R = méthyl, éthyl ou propyl, et à une substitution chlore sur le noyau phényl, en méta ou para.

Nous avons entrepris d'étudier le mode d'action de ces composés en commençant par l'observation de leurs propriétés mitoclasiques, ce qui nous était suggéré par le fait que les phénylcarbamates agissent en causant des troubles de la division cellulaire ([3]).

Sept phényloxazolidinediones (II) ont été étudiées, correspondant aux substitutions suivantes :

$R = CH_3$: 1 dérivé non substitué, 1 dérivé métachlorophényl, 1 dérivé parachlorophényl;

$R = C_2H_5$: 1 dérivé métachlorophényl, 1 dérivé parachlorophényl;

$R = CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$: 1 dérivé métachlorophényl, 1 dérivé parachlorophényl.

Parallèlement ont été étudiés trois phénylcarbamates de l'acide lactique, analogues non cyclisés (I) des trois phényl-3 méthyl-5 oxazolidinediones. Ces dix composés ont été comparés au métachlorophénylcarbamate d'isopropyle.

Nous avons utilisé des radicelles d'orge (obtenues par germination à l'étuve en 48 h) mises en contact avec des doses croissantes (10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} et 10^{-3}) de produit actif, pendant 24, 48 et 72 h, soit douze variables doses-temps.

Les méristèmes prélevés après le traitement ont été fixés, inclus en gélose et paraffine, coupés et colorés au réactif Feulgen. La longueur des radicelles était mesurée à chaque prélèvement.

Les résultats sont les suivants :

C'est le phénylcarbamate d'isopropyle qui présente la plus forte activité mitoclasique, à toutes les doses, avec arrêt de la croissance dès la concentration de 10^{-6}.

On ne trouve aucune activité mitoclasique sensible avec les composés substitués en para quel que soit le radical alkyl sur le carbone 5. On n'observe aucune anomalie aux doses faibles et quelques tropicinèses seulement à 10^{-4} et 10^{-3}. Il en est de même pour le parachlorophénylcarbamate de l'acide lactique. La croissance des racines n'est d'ailleurs qu'à peine ralentie aux doses faibles; elle est plus sensiblement freinée aux doses élevées, la fréquence des divisions baissant nettement.

Les composés méta substitués ont, par contre, tous une certaine activité mitoclasique.

Dans le cas du dérivé méthyl, cette activité est particulièrement intense à doses élevées; elle se manifeste par des stathmométaphases prolongées (hyperspiralisation des chromosomes) et généralisées. On arrive à la dose 10^{-3} à une polyploïdie très importante. Les cellules sont alors hypertrophiées et présentent des amas chromatiques remplissant presque tout le volume cellulaire. Aux doses 10^{-5} les troubles sont faibles (mérosthamocinèses assez rares, tropocinèses) et négligeables à 10^{-6}. La croissance normale à 10^{-6}, ralentie à 10^{-5}, est stoppée à 10^{-4} et 10^{-3}, les radicelles présentent alors des intumescences caractéristiques dans la zone méristématique.

Les dérivés éthyl et isopropyl ont une activité sensiblement plus faible. A 10^{-5}, on n'observe pratiquement aucune anomalie. A 10^{-4}, le dérivé éthyl provoque des stathmométaphases fréquentes, alors que le dérivé isopropyl en présente relativement peu. A 10^{-3} on observe des stathmocinèses générales, sans polyploïdie importante comme avec le dérivé méthyl, avec une hyperspiralisation des chromosomes également moins accentuée. Les cellules sont hypertrophiées et la chromatine y est répartie en amas épars. L'activité mitoclasique paraît diminuer avec l'allongement de la chaîne latérale. L'action du métachlorophénylcarbamate de l'acide lactique est importante, comparable à celle de l'oxazolidinedione correspondante (mais il n'y a pas polyploïdie accentuée).

Les deux composés non substitués sur le noyau phényl (oxazolidinedione et phénylcarbamate correspondant) ont une activité mitoclasique moyenne, se manifestant par des mérosthamocinèses fréquentes, à 10^{-4}, quelques

stathmométaphases à 10^{-3} et des fragmentations de noyau. Ils sont sans action à 10^{-5} et 10^{-6}.

Il se dégage donc deux groupes de composés, les dérivés parachlorophényl d'une part, qui n'ont aucune action mitoclasique, et les dérivés métachlorophényl ou non substitués qui sont des inhibiteurs plus ou moins puissants du fonctionnement fusorial, le maximum correspondant au dérivé métachlorophényl-3 méthyl-5 oxazolidinedione-2.4. Ces résultats sont à rapprocher des symptômes que provoquent sur des moutardes cultivées en serre ces mêmes composés appliqués à des doses subléthales. Ils sont, en effet, de deux types également : raccourcissement des entre-nœuds avec port en rosette plus ou moins marqué; dans le cas des dérivés métachlorophényl ou non substitués, entre-nœuds normaux mais inhibition du développement en surface du limbe de feuilles dans le cas des dérivés parachlorophényl. Le port en rosette des plants traités est donc attribuable aux perturbations de la mitose.

L'activité mitoclasique est sensiblement parallèle à l'activité herbicide, pour les produits du premier groupe (elle en est donc une composante importante). Mais inversement deux des dérivés parachlorophényl sont des herbicides actifs.

On note également l'identité d'action entre les phényl-3 méthyl-5 oxazolidinediones et leurs analogues phénylcarbamates.

(1) R. DAVID, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 198.
(2) W. G. TEMPLEMAN et W. A. SEXTON, *Nature*, 156, 1945, p. 630.
(3) IVENS et BLAKMAN, *Symposia Soc. Exptl. Biol.*, 3, 1949, p. 266-282.
(4) G. DEYSSON, *Les facteurs de la mitoinhibition végétale*, in *Les facteurs de la croissance cellulaire*, Masson, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,
Institut national de la Recherche agronomique, Versailles, Seine-et-Oise.*)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence par microscopie électronique d'un appareil fibrillaire dans le Cytoplasme et le noyau de certaines cellules.* Note (*) de M. **Albert Claude**, présentée par M. Robert Courrier.

La présente Note a trait à la mise en évidence d'un appareil fibrillaire, composé de fins filaments de 70 à 90 Å de diamètre, disposés en faisceaux orientés sur le pourtour du noyau, et à l'intérieur de celui-ci. Les rapports de ce système fibrillaire avec le noyau permettent de le rapprocher du système fusorial de la cytologie classique, vraisemblablement à un moment précoce du cycle mitotique.

Un procédé de fixation par le tétroxide d'osmium capable de fixer les tissus d'une manière plus complète a été discuté en détail dans un travail antérieur ([1]). Parmi les constituants cellulaires qui semblent bénéficier de la méthode de fixation préconisée figurent trois types d'inclusions qui ont été décrites et illustrées à l'occasion de Communications récentes : 1° des corps nucléaires sous forme de réseaux constitués de filaments orientés et enroulés en spirale, et vraisemblablement apparentés aux chromosomes ([1]), ([2]), ([3]); 2° des formations paranucléolaires considérées comme représentant des régions différenciées des filaments chromosomiques élémentaires, épaissis ou jumelés (chromomères), et dont l'une des fonctions interviendrait dans la formation des nucléoles ([3]); 3° de fins filaments, vraisemblablement de nature protéique, et qui se présentent en faisceaux plus ou moins compacts dans diverses régions du cytoplasme [([1]), *fig.* 3]. Des observations antérieures au microscope électronique ([1]), ([2]), ([3]) ont montré que les cellules d'un carcinome rénal transplantable ([4]), également utilisées dans le présent travail, peuvent constituer un matériel favorable pour l'étude des chromosomes et du noyau.

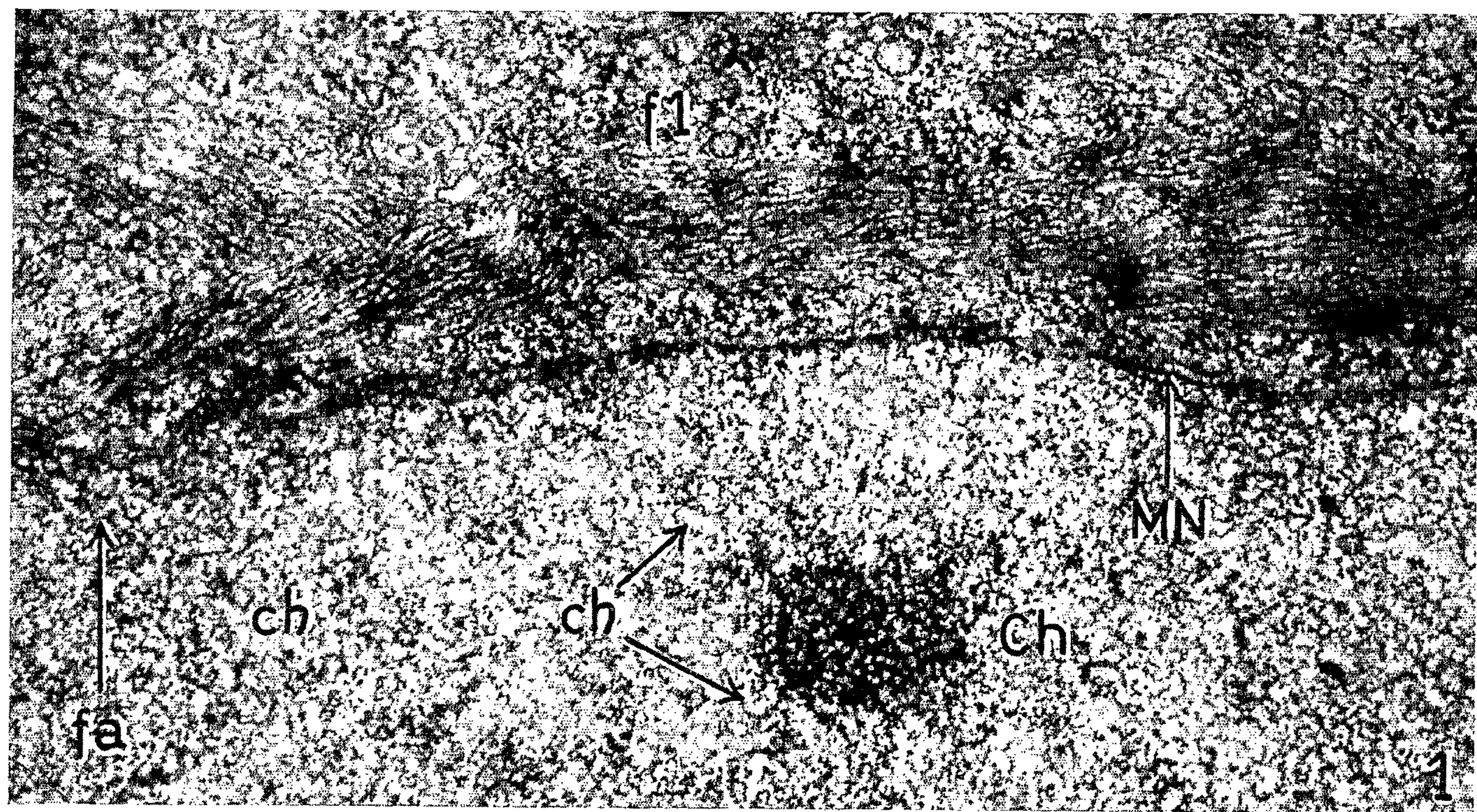
La figure 2 (pl. I) montre une vue générale d'une cellule, destinée à illustrer le noyau et en particulier : *a.* la membrane nucléaire et *b.* la région du cytoplasme proche du noyau et disposée au pourtour de celui-ci. Il est probable que le plan de la coupe examinée passe par une région moyenne du noyau située entre un pôle et le plan équatorial correspondant, par comparaison avec l'aspect de noyaux déjà étudiés [([2]), ([3]), *fig.* 2], et pour les raisons suivantes : 1° l'absence de masses nucléolaires, généralement situées au centre du noyau; 2° le profil relativement net et continu de la membrane nucléaire, excepté à l'extrémité gauche de la figure, indiquant que la membrane nucléaire a été coupée suivant un angle inférieur, mais encore assez proche de l'angle droit; 3° la présence d'irrégularités sur le parcours de la membrane nucléaire (*p*, *fig.* 2), se présentant sous l'aspect de ponts ou de tunnels, plutôt que sous forme de rosettes ou de pores lorsqu'une coupe fortement oblique est pratiquée à l'un des pôles du noyau (*fig.* 3 et 4). La figure 2 se caractérise par la présence dans le cytoplasme de formations fibrillaires qui semblent s'organiser au voisinage du noyau

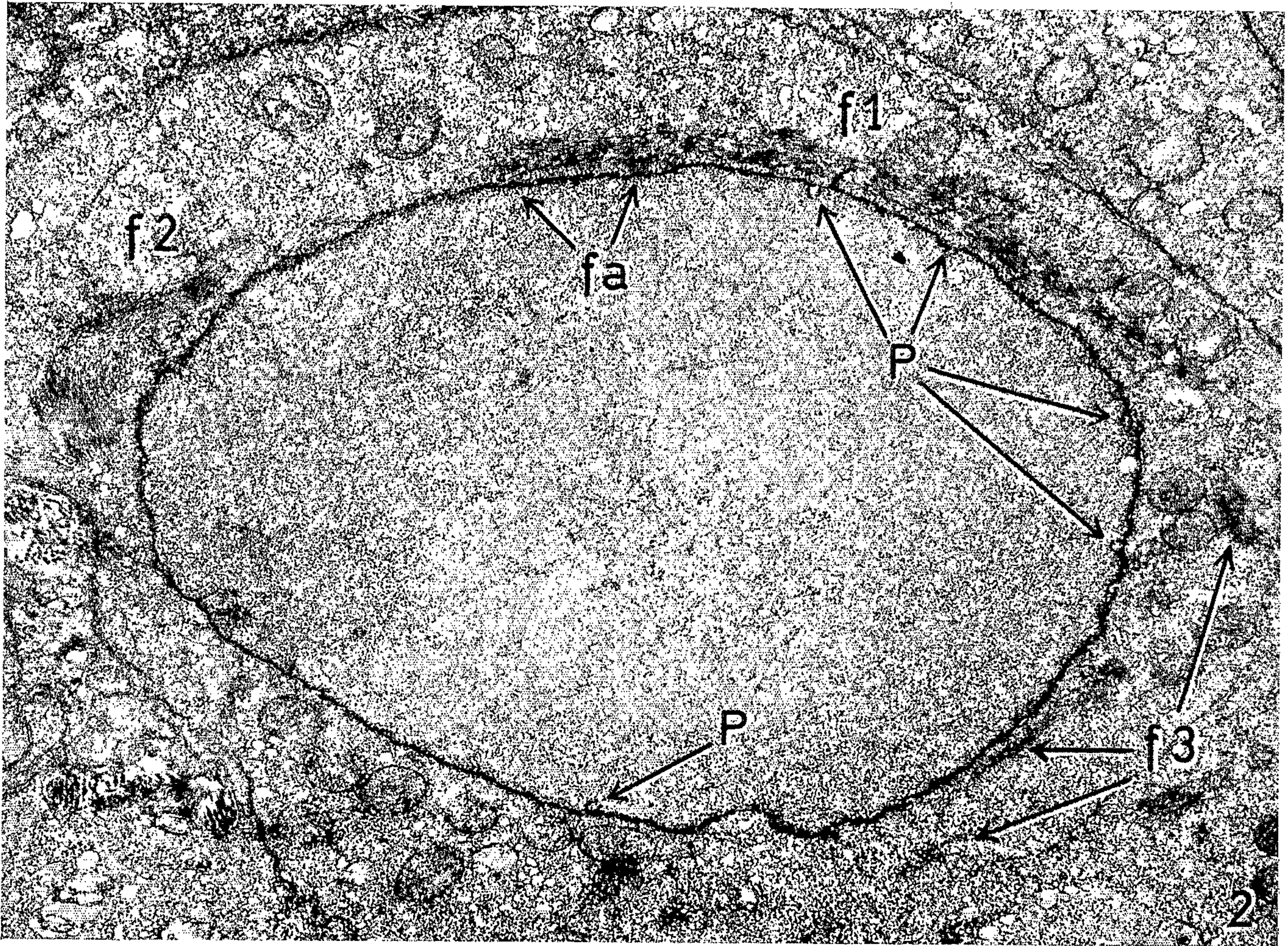
et, dans certains cas, entrer en rapport avec la surface de celui-ci; la disposition de ces faisceaux paranucléaires sera décrite plus en détail dans les légendes des figures.

La figure 1 (*pl.* I) illustre à partir d'une autre cellule et à plus fort grossissement, une formation fibrillaire (*f*.1) de même aspect que celles présentées sur la figure 2. La micrographie montre un faisceau composé de fines fibres parallèles, qui longe la périphérie du noyau à distance relativement uniforme et dont l'extrémité se rapporche de la paroi nucléaire en même temps que celle-ci perd son double contour (fa) et ne peut plus être identifiée. La masse de haute densité (Ch) représente une condensation chromosomique (bloc de chromatine) composée de filaments chromosomiques élémentaires qui se continuent radiairement, à l'état isolé (ch), dans le nucléoplasme environnant.

Les figures 3 et 4 (*pl.* II) illustrent la disposition des fibres cytoplasmiques telles qu'elles apparaissent lorsque le plan de coupe se situe à un niveau voisin d'un pôle du noyau avec, pour résultat, une section plus ou moins oblique de la membrane. Dans ces conditions, certains aspects de l'enveloppe nucléaire, vue de face, sont également exposés. Les particularités suivantes sont apparentes dans les figures 3 et 4 : 1° dans les régions apicales examinées, des fibrilles cytoplasmiques parallèles, sous forme de larges nappes ou faisceaux entourent presque entièrement le noyau et paraissent orientées dans une direction perpendiculaire à la périphérie de celui-ci (*fig.* 4, et f 1, *fig* 3). Dans certaines régions, les fibres se prolongent jusqu'à la paroi vue de profil (f 2, *fig.* 3) ou jusqu'au feuillet endoplasmique de l'enveloppe nucléaire et semblent s'y rattacher (f 3, *fig.* 4); 2° de son côté la paroi nucléaire présente sur son pourtour des formations généralement décrites comme représentant des orifices ou pores de la membrane; l'examen plus attentif de ces pores indique la périphérie de ceux-ci comme étant le lieu d'attache en rosace de filaments chromosomiques élémentaires, donnant à leur pourtour un aspect pointillé; dans des conditions favorables, de 8 à 10 de ces filaments ont pu être dénombrés.

Les figures 5, 6 et 7 illustrent un aspect particulier de la membrane nucléaire de certains noyaux. Dans ce cas, la paroi nucléaire présente sur tout son pourtour des indentations régulières et profondes, et à profils d'angles aigus; il est à noter que les parties plus centrales, par rapport au noyau, montrent un profil net, indiquant que la membrane a été sectionnée normalement à sa surface (ct,) tandis que les portions angulaires périphériques ont été sectionnées d'une manière oblique (co), comme l'indique l'aspect mal défini de ces régions. En même temps on observe que le noyau est enveloppé sur sa face cytoplasmique d'un système d'importants faisceaux de fins filaments, semblables d'aspect à ceux déjà illustrés dans les figures 1 à 4. Il est apparent que, pour une région donnée, les faisceaux de fibrilles cytoplasmiques de même que les indentations correspondantes





Légende au verso.

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Le matériel illustré (*fig.* 1 à 9) représente des cellules d'un carcinome rénal transplantable de la Souris; fixation dans une solution aqueuse de tétroxide d'osmium à 1 %; inclusion au méthacrylate; colorations à l'acide phosphotungstique ou à l'hydroxide de plomb; les micrographies ont été faites à l'aide d'un microscope électronique RCA, modèle EMU-2 C, muni d'un compensateur d'astigmatisme et du système de centrage d'aperture Canalco.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Cette micrographie représente une partie agrandie de cellule, à la limite du noyau : la paroi nucléaire (MN) qui traverse la figure de gauche à droite sépare la région en deux portions. La partie inférieure montre une portion de la zone périphérique ou chromosomique du noyau. La masse dense (CH), de 0,5 μ environ, représente une condensation chromosomique correspondant vraisemblablement à certains « blocs de chromatine » de la cytologie classique; à la périphérie de cette dernière formation on peut voir les filaments chromosomiques élémentaires (ch) se répandre dans le nucléoplasme environnant.

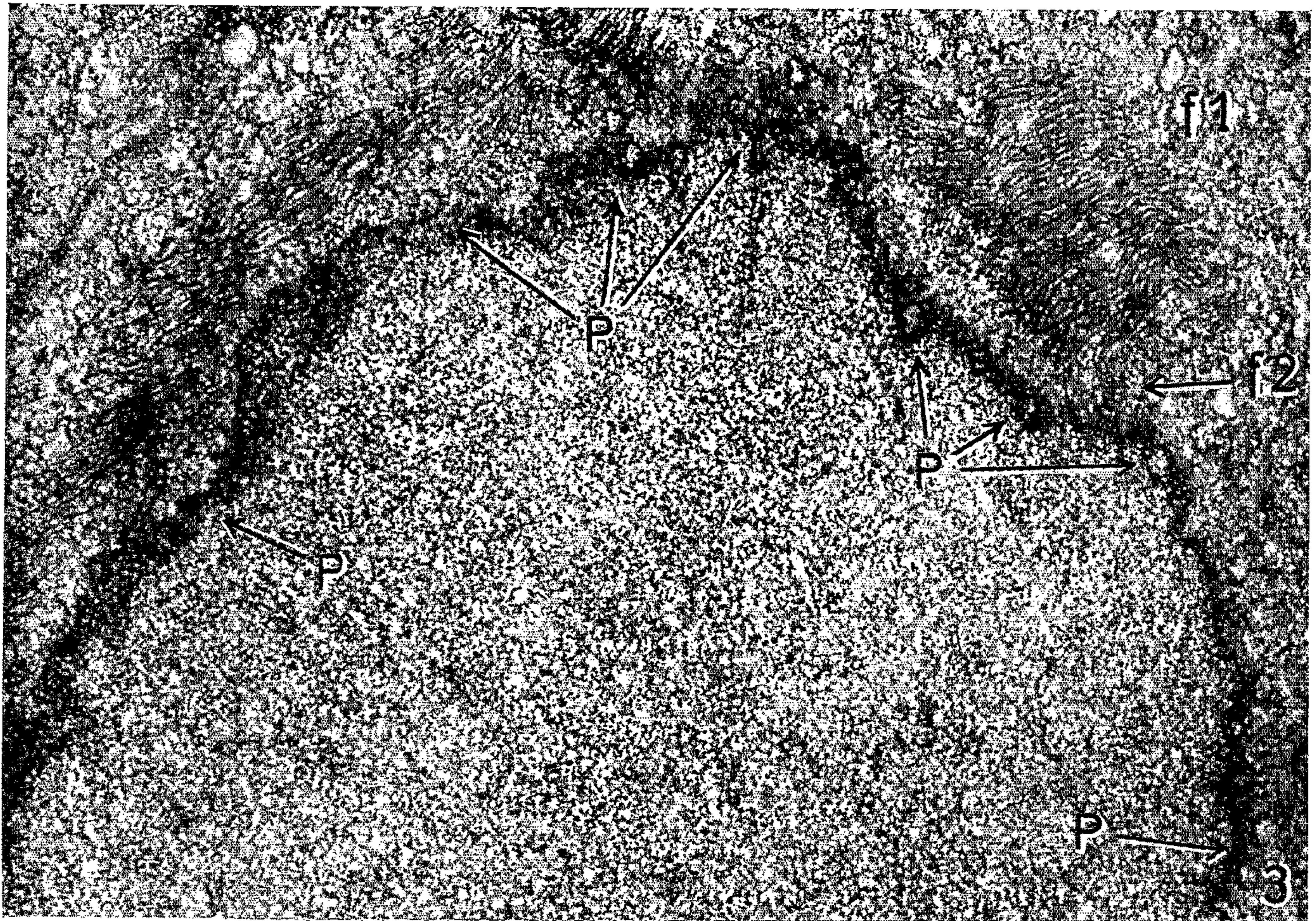
La partie supérieure ou cytoplasmique de la figure est occupée en grande partie par de fins filaments parallèles, de 70 à 90 Å de diamètre environ, dont un large faisceau longe à peu de distance l'enveloppe nucléaire; on peut distinguer le double profil (MN) de celle-ci sur une partie de son parcours. A gauche de la figure (fa) la membrane nucléaire devient diffuse tandis que le faisceau de filaments semble s'en rapprocher : cette image peut correspondre à un contact ou adhésion entre les filaments et la paroi nucléaire, mais d'autres observations seront nécessaires avant de pouvoir conclure à ce sujet. On peut noter que les grains de Palade (ribosomes) sont particulièrement abondants au voisinage des fibrilles cytoplasmiques (*voir* aussi les figures 5 et 6).

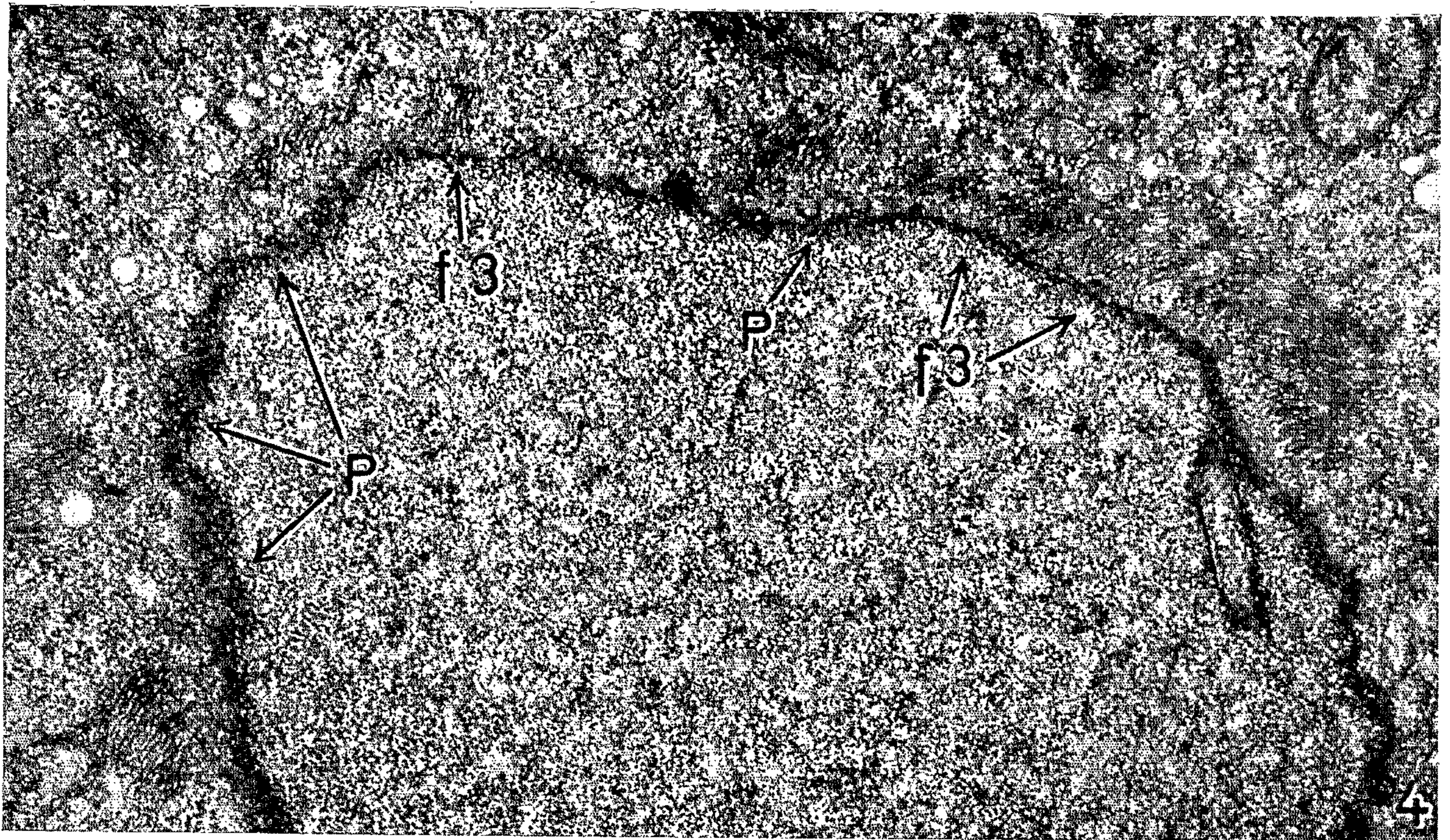
(G : × 7 350, agrandi à × 52 000.)

Fig. 2. — Cette micrographie montre une vue générale d'une autre cellule, destinée à illustrer l'aspect des faisceaux de fibrilles cytoplasmiques, ainsi que leur disposition caractéristique au voisinage ou au contact du noyau. Un faisceau de fins filaments (*f* 1) longe le bord supérieur du noyau sur une partie importante de sa largeur; en certains endroits (fa) des fibrilles de ce faisceau se placent perpendiculairement à la membrane nucléaire et semblent la traverser. Le groupe de filaments (*f* 2) a ses deux extrémités incurvées vers le noyau. D'autres portions de faisceaux, coupés parallèlement ou transversalement par rapport à la direction des fibrilles, sont également visibles (*f* 3) sur les autres faces du noyau. A la limite du noyau, l'enveloppe nucléaire montre des irrégularités sous forme de pores et, plus fréquemment, sous forme de ponts ou de tunnels (p).

(G : × 3 625, agrandi à × 16 000.)

PLANCHE II.





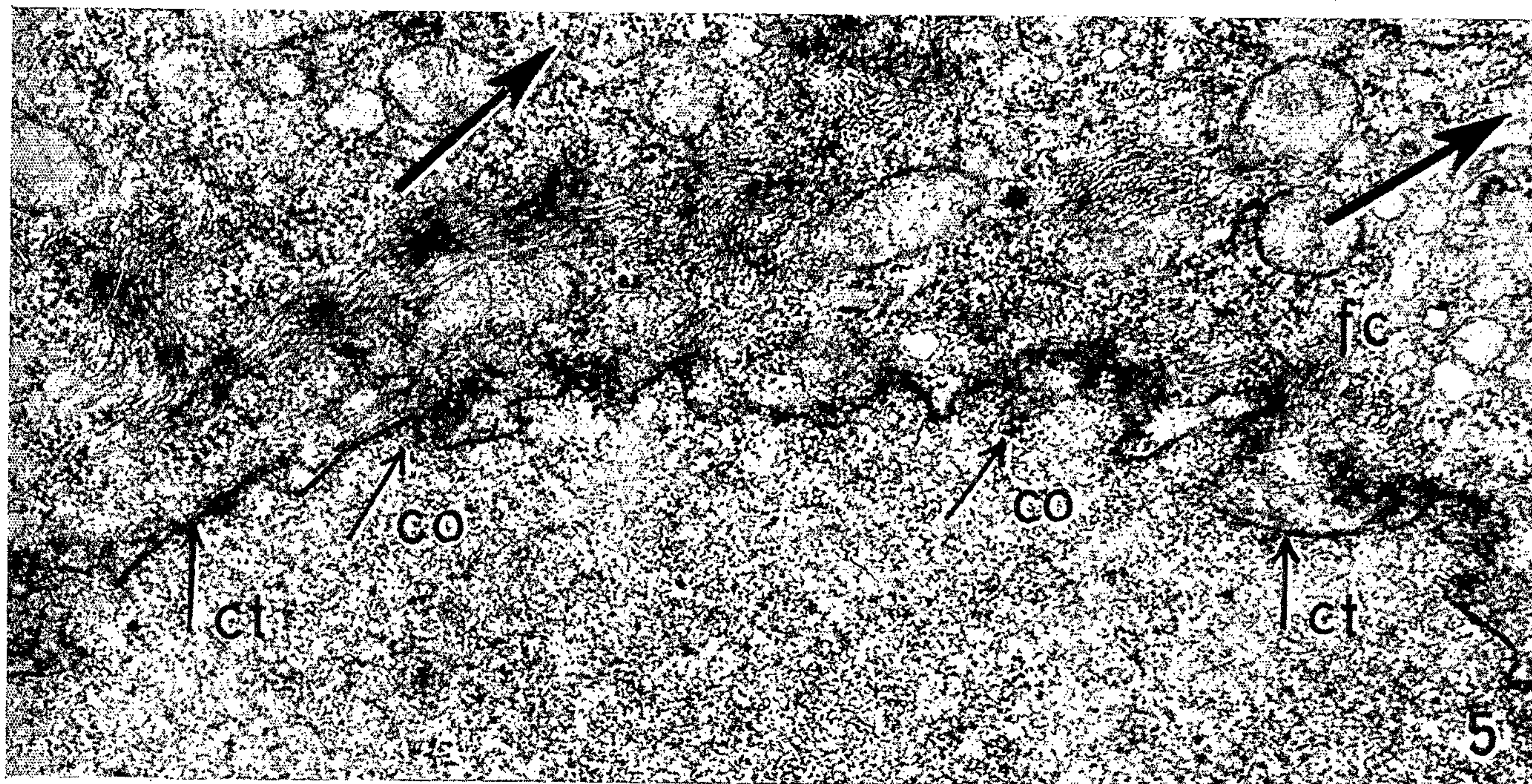
Légende au verso.

PLANCHE II.

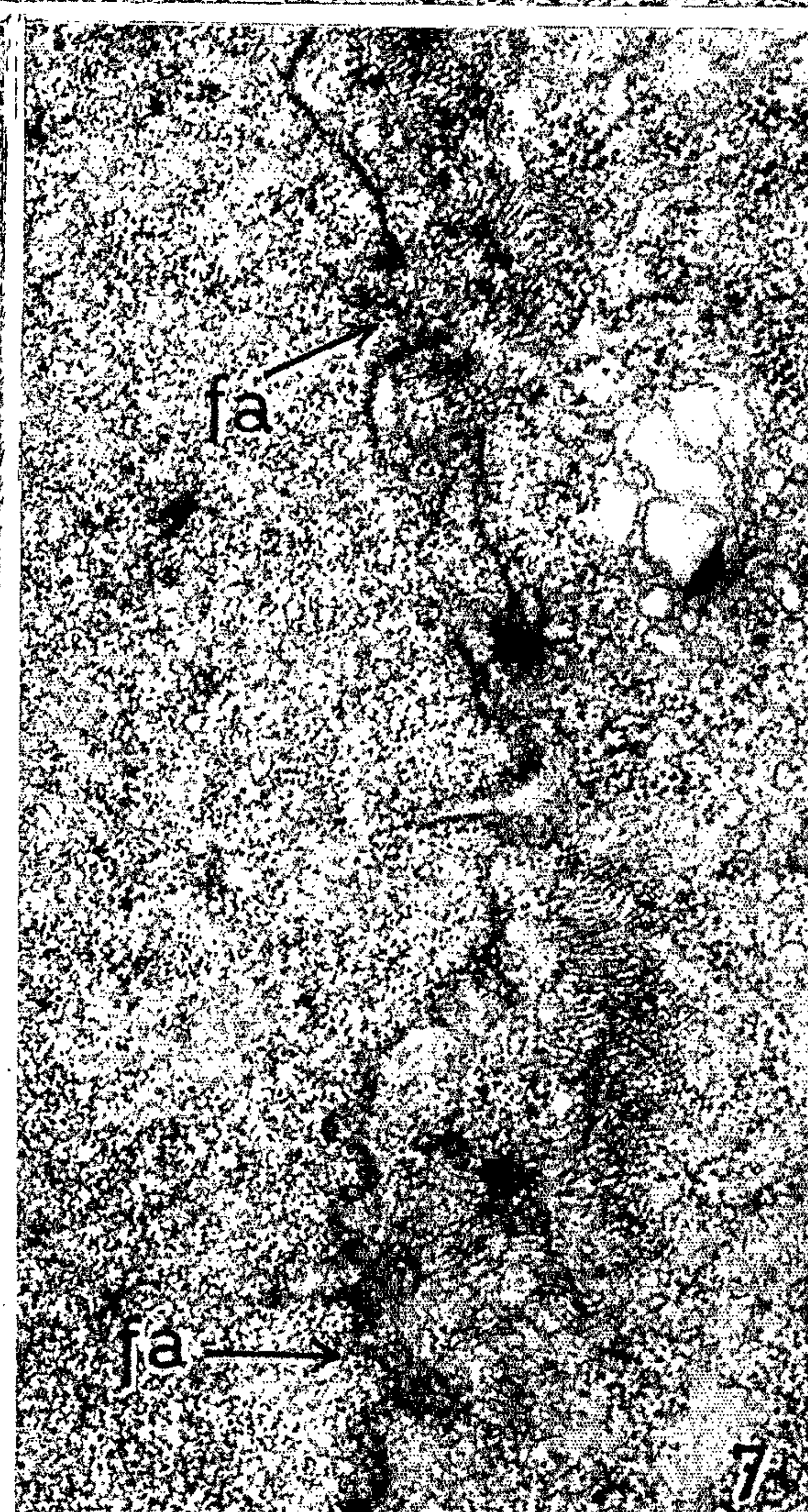
Fig. 3 et 4. — Les micrographies 3 et 4 montrent des cellules coupées suivant un plan passant par une région apicale des noyaux, comme le suggère les observations suivantes : *a.* les dimensions apparentes relativement faibles des noyaux, par rapport, d'une part, au périmètre des corps cellulaires et, d'autre part, au diamètre moyen des noyaux tels qu'ils sont illustrés dans les figures 2 et 9; *b.* l'aspect irrégulièrement épais et mal défini de la paroi nucléaire comme il apparaît lorsque des coupes sont pratiquées d'une manière oblique ou presque tangentielle par rapport à sa surface. Les parties de parois nucléaires ainsi examinées de côté ou de face montrent, dans les figures 3 et 4, des formations circulaires de 65 à 90 mμ de diamètre, qui sont habituellement décrites comme représentant des orifices ou des pores de la membrane. Certaines de ces formations se trouvent sur le parcours même de la paroi vue de profil (p, *fig.* 3); d'autres se présentent sous forme de rosettes disposées au pourtour du noyau et légèrement en dehors de la limite apparente de celui-ci (p, *fig.* 4, et aussi angle inférieur droit, *fig.* 3) : cette situation peut s'expliquer si l'on admet que, dans le cas présent, les pores sont situés sur la marge extérieure vue de face d'une coupe oblique de la membrane. Un examen plus attentif de ces pores indique que leur limite ne constitue pas un cercle plein et ininterrompu, comme il le paraît à faible grossissement, mais présente un aspect pointillé et en « rosette », déjà signalé; cet aspect, illustré dans les figures 3 et 4, semble être dû au fait que le pourtour de ces pores constitue un point d'attache en rosace de filaments chromosomiques élémentaires : dans des conditions favorables, de 8 à 10 de ces filaments, par pore, ont pu être dénombrés.

La partie caractéristique des figures 3 et 4, dans le cadre de la présente Note, est représentée par de nombreux filaments cytoplasmiques parallèles disposés en nappes ou en larges faisceaux, orientés pour la plupart dans un sens perpendiculaire à la surface des noyaux : de telles formations occupent presque tout le pourtour des noyaux (*fig.* 4, et f 1, *fig.* 3). Dans certaines régions les fibres cytoplasmiques se prolongent jusqu'à la paroi vue de profil (f 2, *fig.* 3), ou jusqu'à la face externe de l'enveloppe nucléaire, et semblent s'y attacher (f 3, *fig.* 4). Ces rapports possibles entre les fibres cytoplasmiques et l'enveloppe nucléaire sont également illustrés, sous un aspect différent, dans les figures 5 à 7.

(G : Fig. 3, × 7 350, agrandi à × 44 000; Fig. 4, × 7 350, agrandi à 31 000.)







Légende au verso.

Planche III.

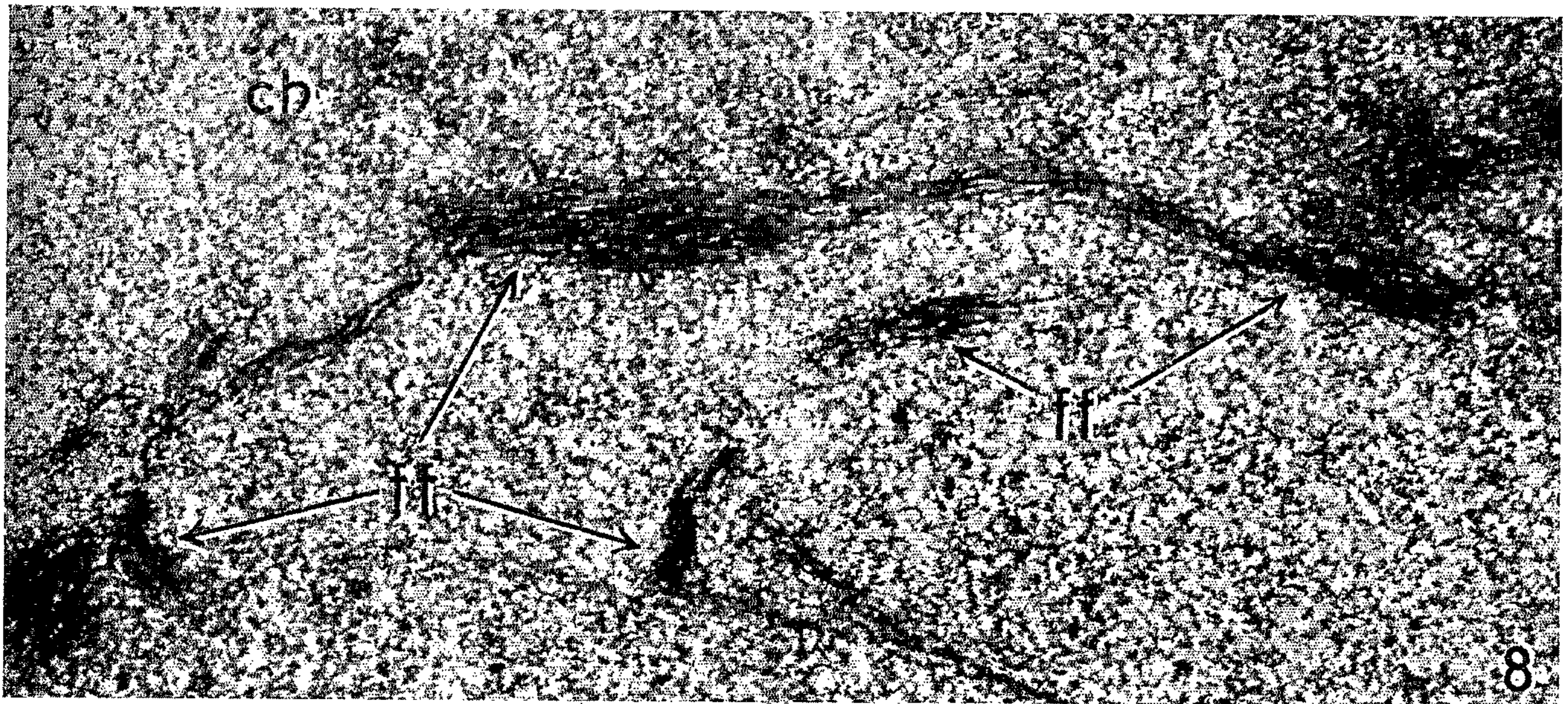
Fig. 5, 6 et 7. — Les trois micrographies de la planche III illustrent un aspect particulier de certains noyaux : comme dans le cas des figures 3 et 4, il semble probable que le plan des coupes étudiées se situe à un niveau plus ou moins rapproché d'une région apicale des noyaux. Les points caractéristiques mis en évidence dans les illustrations 5 à 7 se rapportent à la condition des membranes nucléaires qui présentent sur tout leur pourtour des indentations régulières et profondes, et à profils d'angles aigus. Dans les exemples examinés, il est à noter que les parties les plus centrales, par rapport à la masse du noyau, donnent généralement une image nette et relativement rectiligne (ct, *fig.* 5), tandis que les parties angulaires qui se projettent vers le cytoplasme environnant présentent, particulièrement à leur sommet, un aspect étalé et mal défini. Pour les raisons discutées dans le texte et au sujet des figures 3 et 4, on peut conclure que les régions nettes et relativement rectilignes (ct) correspondent à des portions de membrane nucléaire coupées normalement à la surface de celle-ci, tandis que les régions angulaires mal définies, notamment les sommets, représentent des portions déformées de l'enveloppe nucléaire, et sectionnées d'une manière oblique (co).

Du côté cytoplasmique, on constate que le noyau est entouré sur tout son pourtour par un système d'importants faisceaux de fins filaments de même apparence et diamètre (75 à 90 Å) que ceux déjà illustrés dans les figures 1 à 4. Il est apparent que, pour une région donnée, les faisceaux de fibrilles cytoplasmiques, de même que les indentations de la membrane, sont orientés dans une même direction : cette disposition caractéristique a été indiquée par des flèches, de gauche à droite pour la figure 5, de bas en haut pour la figure 6. Dans de nombreux endroits, notamment au sommet des indentations, des groupes de fibrilles cytoplasmiques s'approchent jusqu'à la paroi nucléaire, et semblent prendre contact avec celle-ci (fc, *fig.* 5 et fa, *fig.* 6 et 7). De tels aspects peuvent également être détectés dans les figures 3 et 4. Les déformations de la paroi nucléaire qui viennent d'être décrites sont telles qu'elles peuvent être considérées comme étant le résultat de tractions exercées par des groupes de fibres cytoplasmiques sur des régions définies de la paroi nucléaire.

Les observations exposées dans la présente Note indiquent que l'appareil fibrillaire mis en évidence dans le cytoplasme s'organise, du moins à certains moments et dans certaines conditions, en fonction du noyau et qu'il peut avoir une action sur celui-ci.

(G : ×5 200, agrandi à ×34 000, ×37 000 et ×34 000,

respectivement, pour les figures 5, 6 et 7.)



Légende au verso.

PLANCHE IV.

Fig. 8 et 9. — Les illustrations précédentes ont démontré dans le cytoplasme la présence d'un système de fins filaments organisés et orientés au pourtour du noyau. Un système de filaments semblables et de même dimensions (75 à 90 Å de diamètre environ) peut également être décelé dans l'enceinte du noyau.

Fig. 9 : Cette image montre une vue générale d'un noyau sectionné au niveau de sa zone équatoriale, comme l'indique les observations suivantes : *a*. le diamètre important du noyau, proportionnellement aux dimensions du corps cellulaire dont on peut voir la limite à l'angle supérieur droit (MC) ainsi qu'aux angles supérieur et inférieur gauches de la figure; *b*. l'image nette et contrastée de l'enveloppe nucléaire (MN) indique que celle-ci a été coupée sur tout son pourtour, perpendiculairement à sa surface; *c*. la présence d'une masse nucléolaire importante (Nu) au centre du noyau. Dans le cytoplasme, on reconnaît des groupes de filaments semblables à ceux déjà décrits, en masses peu importantes (fc) mais réparties assez régulièrement sur tout le pourtour du noyau.

La partie caractéristique de la figure 9 est constituée par un système de fins filaments parallèles (ff) réunis en faisceaux sectionnés selon des angles variables, et disposés suivant un cercle occupant une région située à distances à peu près égales entre le centre et la périphérie du noyau. Une portion de ces fibres « nucléaires » sont illustrées à plus fort grossissement dans la figure 8.

Les fibres à localisation nucléaire illustrées dans les figures 8 et 9 ne peuvent pas être confondues avec les filaments chromosomiques élémentaires, dont il a été question dans des Communications précédentes [(1), (2), (3)] plus épais et plus différenciés, et qui se caractérisent par un cours très sinueux dans le nucléoplasme (ch, *fig.* 1, 8 et 9).

Dans le cadre du présent travail il n'est pas sans intérêt d'observer que le cercle où se situent les fibres parallèles à localisation nucléaire (ff) marque une zone particulière du noyau, interposée entre deux territoires morphologiquement distincts, c'est-à-dire : 1° la zone externe ou chromosomique qui est le lieu où les chromosomes se trouvent condensés aux moments de la prophase et de la télophase, et où leurs filaments élémentaires se dispersent pendant l'intercinèse [(3), *fig.* 3 et 4] et 2° la zone centrale ou nucléolaire contenant généralement les nucléoles et les chromomères formateurs de ceux-ci [(2), *fig.* 2, et (3), *fig.* 2].

(G : × 3 650, agrandi à × 14 000.)

Fig. 8 : Cette illustration montre une portion de la cellule représentée dans la figure 9, mais photographiée indépendamment, et à plus fort grossissement. Les filaments parallèles (ff) provenant du noyau de cette même cellule, mesurent de 75 à 90 Å de diamètre environ. Le nucléoplasme environnant est occupé en partie par des filaments à trajets sinueux, d'origine chromosomique (ch), ou nucléolaire.

(G : × 11 340, agrandi à × 68 000.)

de la paroi sont orientés dans la même direction; cette disposition caractéristique est visible dans la figure 5 (flèches, de gauche à droite), et dans la figure 6 (de bas en haut). Les dispositions qui viennent d'être décrites sont telles qu'elles pourraient être l'effet de tractions de fibrilles cytoplasmiques sur des régions définies de la paroi auxquelles elles seraient attachées. La figure 7 montre des régions où des fibres cytoplasmiques (fa) s'approchent de la paroi nucléaire et paraissent prendre contact avec celle-ci. De telles régions sont également visibles dans les figures 1, 3, 5, et 6.

Un système de filaments de même aspect et de mêmes dimensions (75 à 90 Å de diamètre environ) peut également être décelé dans l'enceinte du noyau. La figure 9 montre une vue générale d'un noyau sectionné au niveau ou au voisinage de sa zone équatoriale ainsi que l'indique : *a.* une image relativement nette de la double enveloppe nucléaire (MN) et *b.* la présence d'une masse nucléolaire (Nu), occupant le centre du noyau. La partie caractéristique de l'image est constituée par un système de fins filaments parallèles (ff), réunis en faisceaux sectionnés selon des angles variables, et disposés suivant un cercle occupant une région moyenne entre le centre et la périphérie du noyau. Les fibrilles parallèles à localisation nucléaire, et qui sont illustrées sous un plus fort grossissement dans la figure 8, ne peuvent pas être confondues avec les filaments chromosomiques élémentaires plus épais (125 à 150 Å de diamètre environ), et qui contrastent par un cours très tortueux dans le nucléoplasme (ch). Le cercle où se situent les fibrilles nucléaires (ff) semble marquer une zone particulière du noyau puisqu'elle constitue en quelque sorte la frontière entre des zones morphologiquement plus différenciées : 1° la couche externe ou chromosomique (ch) qui est le lieu principal soit de concentration, soit d'expansion des chromosomes [([3]), *fig.* 3 et 4]; 2° la zone centrale ou nucléolaire, contenant le ou les nucléoles, et les chromomères formateurs de ceux-ci [([2]), *fig.* 2 et ([3]), *fig.* 2].

Les fibrilles cytoplasmiques et nucléaires décrites et illustrées dans la présente communication constituent un système qui, étant donné ses rapports évidents avec le noyau, peut être rapproché du système fusorial de la cytologie classique ([5]). Il n'est pas encore possible de préciser à quel moment du cycle mitotique se situent les figures observées, bien que la prophase, dans son temps préliminaire, paraisse le plus probable.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) A. CLAUDE, *Comptes rendus du 10e Congrès international de Biologie cellulaire*, Paris, 4-9 septembre 1960; *Pathologie et Biologie*, 9, 1961, p. 933.

([2]) A. CLAUDE, *J. Ultrastructure Research* (sous presse).

([3]) A. CLAUDE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4186.

([4]) A. CLAUDE, *Revue française Études cliniques et biologiques*, 3, 1958, p. 261.

([5]) F. SCHRADER, *Mitosis. The Movements of Chromosomes in Cell Division*, Columbia University Press, 1946, p. 4-38.

(*Laboratoire de Cytologie et de Cancérologie expérimentale, Université Libre de Bruxelles, Belgique.*)

EMBRYOLOGIE. — *L'activité sécrétoire précoce des glandes endocrines de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note de M. **Albert Raynaud** et Mme **Jeanne Raynaud** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

La différenciation fonctionnelle des glandes endocrines des embryons de Reptiles n'a encore fait l'objet que d'études peu nombreuses : quelques recherches ont été effectuées sur le plan de l'embryologie normale et de l'histochimie [2], [3] et sur le plan expérimental au moyen de la culture des ébauches d'organes [4] ou par des interventions directes sur l'embryon [5]. Nous apportons dans cette Note les premiers résultats d'une étude histologique et histochimique de quelques glandes endocrines de l'embryon d'Orvet (*Anguis fragilis*).

1. *Ébauche de la glande thyroïde.* — Une trentaine de jeunes embryons d'Orvet fixés au Zenker-formol-acide acétique ou au mélange de Orth ont été coupés en série et les sections colorées à l'hémalun-éosine-safran ou traitées par la réaction acide periodique-Schiff (PAS).

Chez les plus jeunes embryons de cette série, pesant de 30 à 60 mg (et mesurant de 5 à 7 mm de distance courbure cervicale-courbure caudale) l'ébauche thyroïdienne qui vient de se constituer se présente sous forme d'un nodule ovoïde mesurant de 75 à 100 μ de diamètre transversal; c'est un amas de cellules serrées dans lequel aucune organisation en cordons n'est décelable; il existe à ce stade de fins granules PAS positifs dans le cytoplasme des cellules. Chez les embryons un peu plus âgés, pesant de 70 à 90 mg, ces fines granulations ne s'observent plus, mais dans des espaces intercellulaires il existe çà et là, un peu de matériel PAS positif.

C'est chez les embryons pesant de 90 à 100 mg (mesurant 21 à 22 mm du sommet de la tête au cloaque, embryon allongé sur le dos) que des cordons cellulaires s'organisent dans le nodule thyroïdien; à ce stade (embryons de 92 mg) de petits amas de matériel PAS positif se forment çà et là dans la partie centrale des cordons, représentant la première sécrétion de colloïde hors de la cellule thyroïdienne; il existe à ce stade de nombreuses mitoses dans l'ébauche; entre les stades de 115 à 130 mg, la glande conserve une structure cordonale mais les amas de colloïde deviennent plus importants et présentent de petites sphérules claires traduisant peut-être un début de résorption.

Chez les fœtus pesant de 130 à 160 mg, les cordons épithéliaux s'organisent en vésicules contenant une colloïde fortement colorée par le traitement au PAS, et présentant de nombreuses gouttelettes de résorption. Chez les fœtus plus âgés (250 mg) les vésicules thyroïdiennes en général sphériques ont un diamètre moyen de 25 à 30 μ; leur lumière, remplie de sécrétion atteint 10 à 12 μ de diamètre; l'épithélium est plat ou moyennement élevé; il existe de nombreuses vacuoles au sein de la colloïde.

Au stade de 350 mg, les vésicules thyroïdiennes sont plus allongées, ovoïdes, mesurant de 40 à 45 μ selon leur grand axe et 25 à 35 μ selon leur petit axe; l'épithélium atteint une dizaine microns de de hauteur et les vésicules sont remplies d'une colloïde dense présentant des vacuoles de résorption.

2. *Ébauches des glandes génitales.* — Rappelons que l'ébauche gonadique se différencie en testicule chez les embryons de 70 à 100 mg et en ovaire entre les stades de 90 à 110 mg ([6]); les canaux de Müller des embryons mâles régressent entre les stades de 110 à 160 mg. L'étude histologique suggère l'existence de phénomènes d'élaboration dans la cellule épithéliale de la paroi des tubes testiculaires ([6]).

Après fixation de jeunes embryons au formol neutre à 10 %, coupes à congélation et traitement des sections par le Soudan III ou l'écarlale cérol BX, R. A. L., on trouve des granules lipidiques dans le cortex des ovaires; dans les testicules des embryons pesant de 120 à 130 mg il existe également des granules lipidiques, colorés en jaune orangé, dans l'épithélium germinatif et de fines granulations faiblement teintées dans les cellules épithéliales de la paroi des tubes testiculaires; entre les tubules nous n'avons pas trouvé de matériel lipidique. Après fixation au Zenker-formol-acide acétique et traitement des coupes par la réaction acide périodique-Schiff, on observe quelques fins granules rouges, PAS positifs, dans le cytoplasme des cellules épithéliales de la paroi des tubes testiculaires et dans la lumière des tubules (embryons étudiés pesant de 115 à 130 mg); il ne s'agit pas de glycogène, la coloration existe après un pré-traitement des coupes par l'amylase salivaire. Notons aussi que la partie supérieure des cellules des tubules testiculaires se teinte légèrement en bleu sous l'effet du bleu de toluidine et en brun rougeâtre léger, après le vert de méthyle-pyronine.

3. *Ébauches des glandes surrénales.* — Le cortex surrénal des jeunes embryons (stades de 120 à 150 mg) est riche en matériel lipidique (coupes à congélation et Soudan III); il ne se teinte, aux mêmes stades, que faiblement après le PAS. Les cellules de la paroi des tubules du mésonéphros sont bourrées de granulations lipidiques.

4. *Ébauche hypophysaire.* — Dans ces premières recherches nous avons surtout cherché à déceler les premiers indices d'activité sécrétoire du lobe antérieur, au moyen de la réaction acide périodique-Schiff. Chez les jeunes embryons pesant de 30 à 60 mg la poche de Rathke est ouverte dans la cavité buccale; après le PAS on voit des fibres teintées en rouge plus ou moins vif entre la paroi du diencéphale et celle de la poche de Rathke; dans la cavité de cette poche existent de petits amas de matériel PAS positif accolés à la partie apicale de groupes de cellules épithéliales de la paroi; le cytoplasme de ces cellules a souvent une teinte rougeâtre; de fins granules PAS positifs s'observent aussi dans le cytoplasme apical des cellules de la poche de Rathke près de la jonction de la poche avec l'épithélium oral (ce dernier contient aussi de nombreuses granulations

PAS positives). Chez les embryons pesant de 70 à 100 mg il existe également quelques cellules dont le cytoplasme est teinté en rose ou en rouge après le PAS, dans la *pars intermedia*, le lobe aboral et le processus antérieur du lobe oral (chez ces fœtus la poche de Rathke est en train de se séparer ou s'est séparée de l'épithélium oral); on trouve aussi du matériel PAS positif dans l'espace compris entre la *pars intermedia* et le *saccus infundibuli*. Chez les embryons de 100 à 150 mg les résultats ont été variables : quelques cellules PAS positives (légèrement) sont, en général, présentes dans le lobe antérieur mais notre matériel est insuffisant à ce stade, pour une étude précise. Chez les embryons plus âgés (155 à 300 mg) de nombreuses cellules PAS positives existent dans les diverses zones du lobe antérieur et du lobe intermédiaire.

En résumé, ces premières recherches montrent qu'une activité sécrétoire existe précocement, au cours du développement embryonnaire, dans les glandes endocrines de cette espèce de Reptile. L'apparition de petits amas de colloïde dans la lumière des cordons thyroïdiens, s'effectue chez l'embryon de 90 mg : en se basant sur les résultats obtenus chez l'embryon de poulet ([7]) on peut penser que c'est à ce stade que doit s'effectuer la synthèse de la thyroxine. Dans les glandes génitales, des phénomènes de sécrétion ont été décelés dans les cellules épithéliales des tubes testiculaires mais nous n'avons pas trouvé de matériel lipidique intertubulaire. En ce qui concerne l'hypophyse, chez les très jeunes embryons d'Orvet, les images observées après le PAS correspondent à celles décrites chez les jeunes embryons de Rat de 12 à 14 jours ([8]) et de Poulet de 5 à 7 jours ([9]) et en partie aux observations effectuées récemment chez *zootoca vivipara* ([3]). Pour les stades ultérieurs, une étude détaillée de la cytologie hypophysaire sera nécessaire pour préciser les corrélations existant entre l'hypophyse embryonnaire et les autres glandes endocrines.

([1]) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M. C. Roberge.

([2]) M. R. Miller, *Anat. Rec.*, 124, 1956, p. 423-424.
([3]) G. Grignon et M. Grignon, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 367-370.
([4]) H. Lutz et J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2456.
([5]) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2416.
([6]) A. Raynaud, *Bull. Soc. zool. France*, 85, 1960, p. 210-230.
([7]) J. B. Trunnell et P. Wade, *J. Clin. Endocr. and Metab.*, 15, 1955, p. 107-117.
([8]) J. Phillips et B. Schmidt, *J. exp. zool.*, 141, 1959, p. 499-517.
([9]) J. Aronsson, *Klungl. Fysiogr. Sällsk. Handl.*, N. F., 63, 1952, p. 1-20.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction de cartilage exercée par des greffons épithéliaux otiques à différents stades du développement chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Jean A. A. Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

L'épithélium auditif âgé de 6, 7 ou 8 jours est capable d'induire du cartilage lorsqu'il est implanté dans la région otique mésenchymateuse d'un hôte de 2 jours. Lorsque le greffon épithélial a atteint l'âge de 9 jours, il est devenu inactif à l'égard du mésenchyme.

Certaines observations permettent de penser que l'induction de cartilage par l'oreille membraneuse, à partir du mésenchyme otique, dure plusieurs jours et qu'elle est vraisemblablement graduelle. En effet, le mésenchyme otique reste indifférent lorsqu'on excise la cupule otique vers l'âge de 48 h.

D'autre part le mésenchyme prélevé à 5 jours, est incapable de s'autodifférencier en cartilage quand il est cultivé *in vitro*, selon la méthode de Wolff et Haffen (1951-1952) [1], [2] : il évolue seulement en tissu précartilagineux (Benoit, 1960) [3].

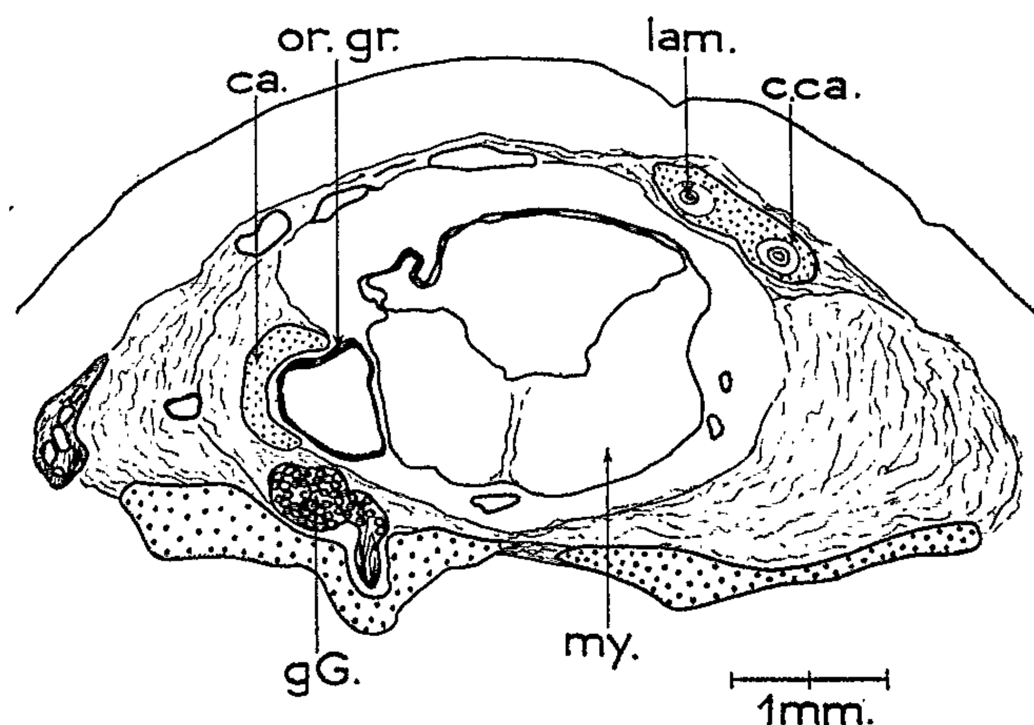


Fig. 1. — Greffe d'épithélium auditif de 6 jours.
Coupe transversale, un peu oblique à droite, vers l'arrière, passant par la région otique antérieure.
ca., cartilage induit; c. ca., capsule cartilagineuse, partie canaliculaire; g. G., ganglion de Gasser; lam., labyrinthe membraneux; my., myélencéphale; or. gr., oreille greffée.

Le but de ces expériences est de rechercher le moment de la disparition de la capacité inductrice de l'oreille épithéliale.

Nous avons utilisé des embryons de la race Leghorn blanche. Les hôtes possédant 18 à 21 paires de somites (stades 13-14 de Hamburger et Hamilton) ont d'abord subi l'excision d'une ébauche otique, l'autre servant de témoin. A sa place nous avons greffé un fragment d'épithélium otique

d'âge variable (6 à 10 jours). Les opérés ont été élevés jusqu'à 9 jours d'incubation. Nous avons étudié 25 cas.

Lorsque l'épithélium auditif est âgé de 6, 7 ou 8 jours au moment de l'implantation, il est capable d'induire une capsule cartilagineuse (17 cas sur 17). La figure 1 illustre un de ces résultats positifs. L'oreille greffée, accolée au myélencéphale, est encadrée latéralement par une plaque de cartilage bien différencié.

Les greffons âgés de 9 ou 10 jours n'ont aucune action sur le mésenchyme otique de l'hôte qui reste indifférent : ils sont devenus inactifs (8 cas sur 8). La figure 2 concerne un de ces résultats négatifs.

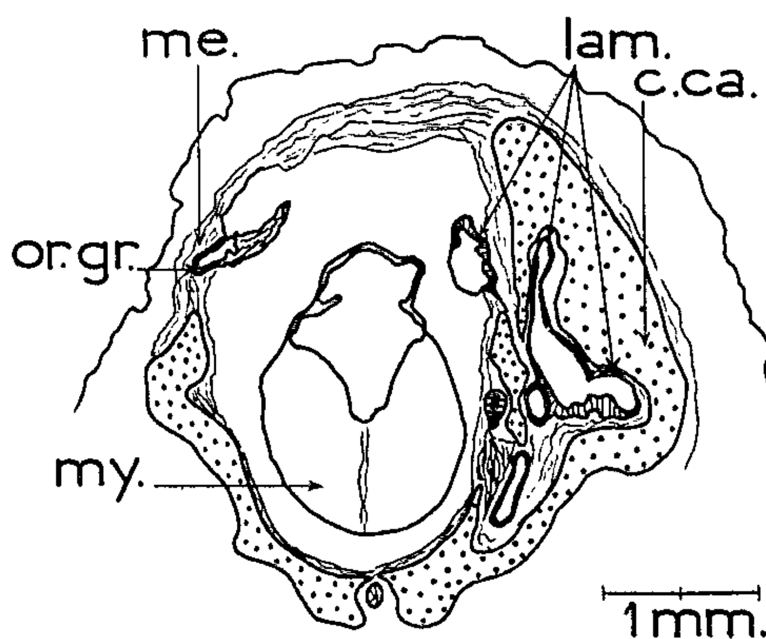


Fig. 2. — Greffe d'épithélium auditif de 10 jours.
Coupe transversale passant par la région otique moyenne.
c. ca., capsule cartilagineuse, partie canaliculaire; lam., labyrinthe membraneux; me., mésenchyme; my., myélencéphale; or. gr., oreille greffée.

Dans le développement normal la capsule cartilagineuse otique se forme chez les embryons de 6 à 8 jours. Donc l'inducteur épithélial âgé de 8 jours est encore actif, alors que le tissu réacteur mésenchymateux achève sa différenciation en cartilage.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) Wolff et Haffen, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439.

(2) Wolff et Haffen, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(3) J. A. A. Benoit, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, II, 2, 1960, p. 323-385.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Modifications des glandes endocrines et glycorégulation au cours du réveil chez le Lérot* (Eliomys quercinus *L.*) *hibernant.* Note (*) de M. **Hubert Saint Girons**, Mmes **Marie-Charlotte Saint Girons**, **Micheline Martoja**, MM. **René Agid** et **Manfred Gabe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence d'une activation forte et immédiate de la médullo-surrénale, d'une activation cortico-surrénale et d'une activation moins rapide des cellules B du pancréas endocrine; ces modifications des glandes endocrines permettent d'interpréter l'hyperglycémie et la baisse du glycogène hépatique contemporaines du réveil.

Les modifications biochimiques du milieu intérieur des Mammifères hibernants au moment du réveil ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux [*voir* (1) et (2) pour la bibliographie]. L'hypoglycémie hivernale et l'hyperglycémie du réveil sont classiques (3) à (6) mais le mécanisme de ces variations de l'équilibre glucidique n'est pas encore élucidé. Par ailleurs, les modifications des glandes endocrines au moment où prend fin l'hibernation sont assez peu connues. Il paraît donc opportun de rapporter les constatations faites, lors d'une étude d'ensemble des glandes endocrines du Lérot (*Eliomys quercinus* L.) au cours du cycle annuel et se rapportant à la structure de la glande surrénale et du pancréas endocrine d'une part, à la glycémie et au taux du glycogène hépatique d'autre part.

Le cortex surrénal des Lérots hibernants est très riche en lipides soudanophiles, localisés surtout dans la zone glomérulaire et dans la moitié externe de la zone fasciculée. L'examen en lumière polarisée montre une grande abondance de lipides biréfringents, donnant la croix noire et correspondant, selon toute probabilité, à des stérides. Une demi heure après le réveil provoqué par un *stimulus* surtout thermique (passage de la température ambiante de 4 ou 10 à 18°C) l'appauvrissement du cortex surrénal en lipides est net; 1 h après, les Lérots étant en pleine activité, la glande est très pauvre en lipides soudanophiles. La diminution des lipides biréfringents est encore plus marquée; on n'en rencontre pour ainsi dire plus dans la glande surrénale des Lérots placés à 18°C depuis 1 h.

Non moindres sont les modifications de structure de la médullo-surrénale. En effet, la réaction phéochrome classique et la méthode de Hillarp et Höckfelt au bichromate-chromate de potassium montrent, chez les Lérots hibernants, une accumulation importante de granulations phéochromes dans toutes les cellules médullo-surrénales. L'intensité de la réaction phéochrome diminue très rapidement au cours du réveil; elle

est très faible une demi-heure après l'élévation de la température ambiante, à un moment où le cortex surrénal contient encore une quantité appréciable de lipides.

Quant au pancréas endocrine, les modifications histologiques concernent surtout les cellules B. Chez les animaux hibernants, les colorations électives des granulations β (hématoxyline chromique, fuchsine-paraldéhyde) montrent des cellules B nombreuses, très riches en granulations; une demi-heure après le réveil, l'identification des cellules B est rendue moins aisée du fait d'une nette diminution du nombre des granulations colorables par les méthodes mentionnées ci-dessus; 1 h après le réveil, la plupart des cellules B sont vidées de leurs granulations, si bien que leur identification nécessite l'examen des préparations avec des combinaisons optiques puissantes.

Les résultats histologiques incitent donc à admettre une forte activation immédiate de la médullo-surrénale, avec mise en circulation, dès le début du réveil, d'une grande quantité de catécholamines sympathomimétiques. L'examen des coupes suggère, par ailleurs, une activation du cortex surrénal, avec diminution nette des lipides soudanophiles et quasi-disparition des lipides biréfringents, qui semble suivre de près l'activation médullo-surrénale. Il y a lieu de rappeler qu'une diminution des lipides soudanophiles au moment du réveil a été constatée chez le Hamster hibernant (7), mais que la corticosurrénale du Spermophile serait, au contraire, pauvre en lipides durant toute l'hibernation, ces composés devenant plus abondants au moment du réveil (8). Quant au pancréas endocrine, l'activation du parenchyme insulino-sécréteur paraît un peu plus tardive.

Or, la glycémie, très basse (10 à 20 mg/100 ml) chez les animaux hibernants, augmente très rapidement au moment du réveil (70 à 80 mg/100 ml chez les Lérots placés à 18° depuis 1 h). Le taux du glycogène hépatique est, au contraire, élevé chez les Lérots hibernants (800 à 850 mg/100 g à la fin de l'hibernation) et subit une baisse considérable lors du réveil (120 à 130 mg/100 g 1 h après l'élévation de la température ambiante).

Chez les Lérots autopsiés en juin, actifs depuis plusieurs mois, l'intensité du fonctionnement surrénal et pancréatique paraît moindre que chez les animaux en cours de réveil (mars), au moins en ce qui concerne les critères histologiques. De même, la glycémie se situe entre 40 et 50 mg/100 ml, le taux du glycogène hépatique étant très variable.

La concordance chronologique de l'activation médullo-surrénale d'une part, de l'hyperglycémie avec baisse du glycogène hépatique d'autre part incite évidemment à établir un lien de cause à effet entre les deux phénomènes; une concordance du même ordre a été signalée à l'occasion d'une étude du cycle annuel chez *Vipera aspis* (L.) (9). L'activation cortico-

surrénale, un peu plus tardive, ressemble à celle du syndrome général d'adaptation. L'activation des cellules B du pancréas endocrine, plus tardive encore, pourrait traduire une réaction à l'hyperglycémie déclenchée par l'activation surrénale.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) CH. KAYSER, *The Physiology of natural hibernation*, Pergamon Press, London, 1961.
(2) M. P. STEFANOVIC, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 1151-1161.
(3) R. DUBOIS, *Ann. Univ. Lyon*, 25, 1896 [cité d'après Kayser (1)].
(4) P. SUOMALAINEN, *Ann. Acad. Sc. Fenn. Ser. A.*, 45, n° 2, 1935, p. 1-115.
(5) C. P. LYMAN et E. M. LEDUC, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 41, 1953, p. 471-492.
(6) R. AGID et V. POPOVIC, *J. Physiol., Paris*, 49, 1957, p. 7.
(7) H. W. DEANE et C. P. LYMAN, *Endocrinology*, 55, 1954, p. 300-315.
(8) W. V. MAYER et S. BERNICK, *Trans. Amer. micr. Soc.*, 78, 1959, p. 89-96.
(9) R. AGID, R. DUGUY, M. MARTOJA et H. SAINT GIRONS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2007.

(*Laboratoire d'Écologie, Muséum National d'Histoire naturelle, Paris,*
Institut de Physiologie, Faculté des Sciences, Toulouse
et *Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Détermination quantitative de l'activité allantoïcasique chez la Carpe miroir* (Cyprinus carpio *L.*). Note (*) de Mme **Françoise Vellas**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez la Carpe miroir, l'activité de l'allantoïcase est déterminée quantitativement par la méthode de G. Durand. Les conditions optimales d'action de l'enzyme sont précisées; parmi les organes étudiés, le foie seul présente une activité allantoïcasique.

Bien que modifiée en 1950 [2], la méthode colorimétrique de A. Brunel, pour la caractérisation de l'allantoïcase, ne permet pas une estimation quantitative de l'activité de cette enzyme. Récemment, G. Durand [3], [4] étudiant la dégradation aérobie de l'acide urique par le sol, a mis au point une technique de dosage des acides glyoxylique et allantoïque en mélange, rendant possible la mesure de cette activité.

Lors d'essais préliminaires, j'ai pu constater, pour certains organes de Téléostéens d'eau douce, un fort pouvoir de dégradation de l'acide glyoxylique en milieu neutre (pH optimal de l'allantoïcase). Je me suis donc

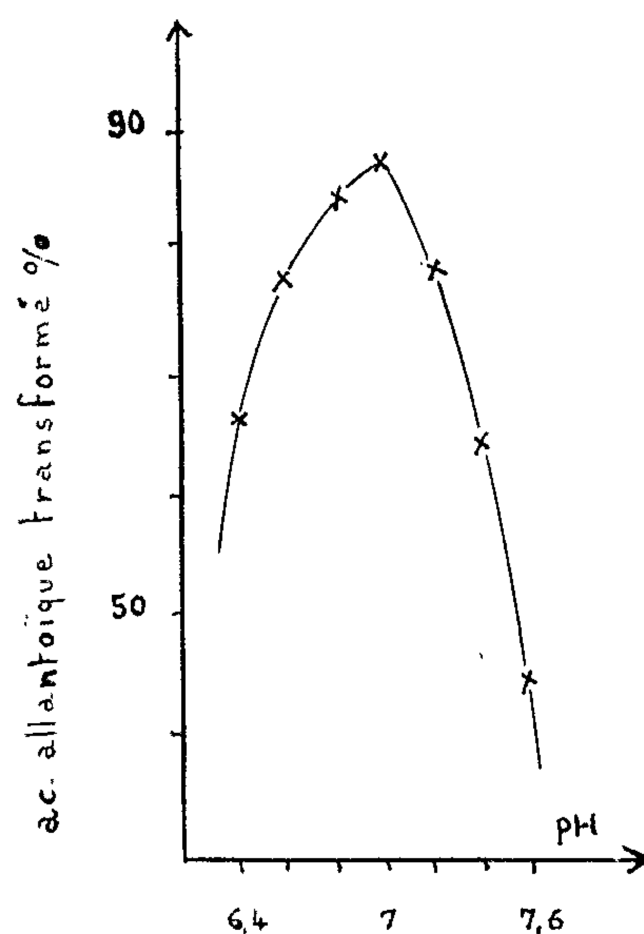


Fig. 1.

proposée, en utilisant la méthode de G. Durand, de préciser les conditions optimales d'action de l'enzyme pour l'espèce considérée, en vue de définir une unité d'activité d'où une valeur allantoïcasique.

L'étude systématique de l'influence des divers facteurs : pH, température, concentration en substrat, a été effectuée sur le foie de Carpe miroir [1], déshydraté sous vide, broyé puis délipidé. A pH 7,0 (*fig.* 1) (tampon phosphate-soude) et à 34° (*fig.* 2), la vitesse de la réaction enzyma-

tique est indépendante de la quantité d'acide allantoïque mise en jeu, pour les concentrations égales ou supérieures à M/50 (*fig.* 3); la réaction est linéaire pendant les deux premières heures (*fig.* 4). Le protocole expérimental suivant a donc été retenu : on fait agir pendant 2 h, à 34°, 50 mg de matériel enzymatique sur 5 ml d'une solution d'allantoate de potassium M/50, dans le tampon phosphate-soude de pH 7,0.

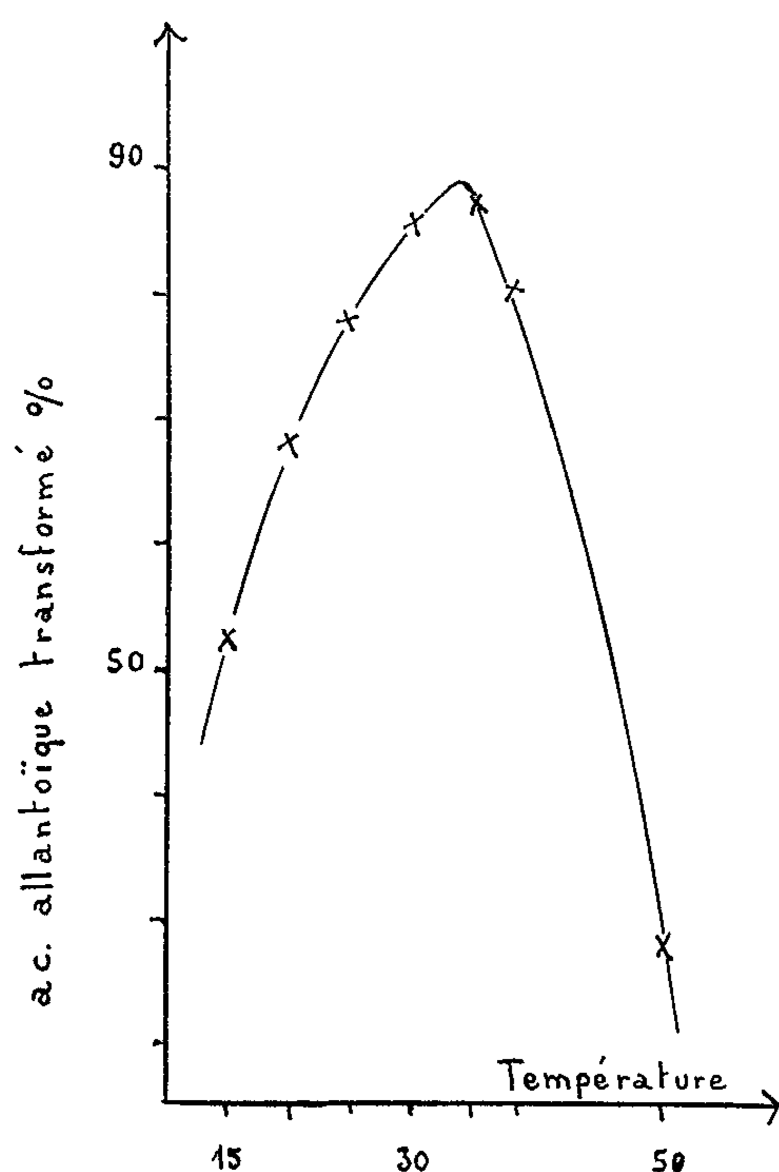


Fig. 2.

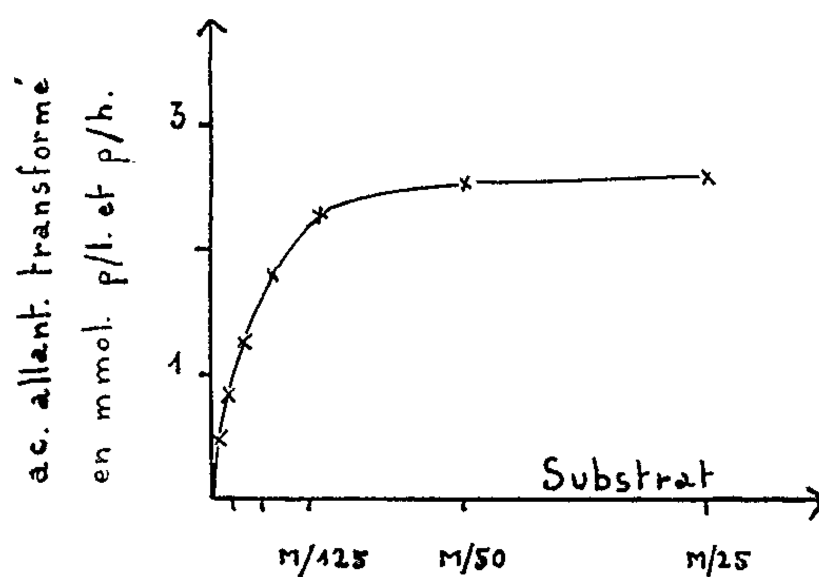


Fig. 3.

L'unité d'activité (U. A.) est représentée par la quantité d'enzyme hydrolysant en 1 h, à pH 7,0 et à 34°, 1 mmol (176 mg) d'acide allantoïque, la concentration initiale étant de M/50. La valeur allantoïcasique (V. A.) est définie par le nombre d'unités d'activité contenues dans 1 g de matériel sec.

Les expériences furent réalisées avec des Carpes miroir, gardées en captivité et soumises à un régime déterminé, sur les organes suivants : foie, rein, tube digestif (intestin antérieur, moyen et postérieur), ovaires, testicules, muscle caudal, branchies.

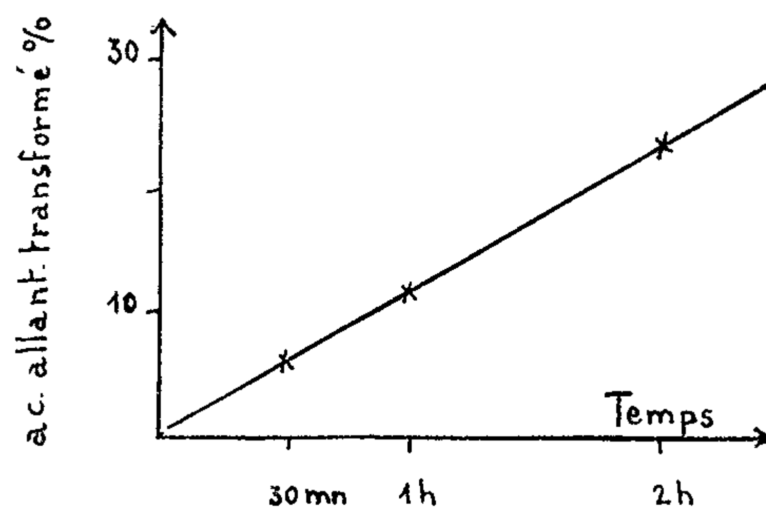


Fig. 4.

Seul le foie manifeste une activité allantoïcasique; les résultats pour quatre lots de Carpes, représentant un total de 16 individus, se sont avérés identiques : (en V. A.) 29,2, 27,8, 25,4 et 28,6.

Conclusion. — Il est possible en utilisant la méthode de G. Durand, de déterminer quantitativement l'activité de l'allantoïcase chez les êtres vivants qui dégradent, en partie, l'acide glyoxylique dès sa formation.

L'application aux organes de la Carpe miroir démontre la présence de cette enzyme uniquement dans le foie.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) A. Brunel, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1937, p. 1027.

(2) G. Brunel-Capelle, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1979.

(3) G. Durand, *Thèse Doct. Spécialité (Physiologie végétale)*, Université de Toulouse, 1961.

(4) G. Durand, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3479.

(Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, 38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse.)*

ENDOCRINOLOGIE. — *Hormones stéroïdes et biosynthèse des mucopolysaccharides chez le Rat carencé en vitamine A : comparaison* in vitro *des actions de la prégnénolone et de la progestérone.* Note (*) de
MM. **René Grangaud**, **Marc Nicol** et Mlle **Jacqueline Domenech**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude comparative des effets de la prégnénolone et de la progestérone sur la synthèse des mucopolysaccharides par le colon de Rat carencé en vitamine A précise la spécificité d'action de l'hormone progestative, son précurseur physiologique n'exerçant aucune influence significative.

L'exploration des fonctions biochimiques de la vitamine A a récemment révélé et précisé la relation qui existe entre la vitamine et les hormones stéroïdes ([1]), ([2]), ([3]). Il a été en particulier établi que chez le Rat privé de vitamine A, la progestérone peut prévenir ou abolir certains effets de la carence, son précurseur physiologique, la prégnénolone, étant à cet égard dépourvu d'activité ([4]). La vicariance que la progestérone est susceptible de manifester *in vivo* est également décelable *in vitro* ([5]), l'hormone exerçant sur la synthèse des mucopolysaccharides (MPS) par le colon de rat une activation comparable à celle provoquée par la vitamine A elle-même ([6]), ([7]), ([8]). La confrontation de cet ensemble de données soulève donc un problème de spécificité biochimique qui conduit à étudier comparativement les effets de la prégnénolone et ceux de la progestérone sur cette synthèse. Tel a été l'objet des expériences entreprises : leur schéma peut se résumer de la façon suivante : des segments de colon de rat carencé en vitamine A sont immergés dans un milieu d'incubation comportant du sulfate de sodium marqué avec ^{35}S, additionné ou non de prégnénolone ou de progestérone. Les mucopolysaccharides sont isolées par chromatographie sur papier et l'intensité de leur synthèse est déterminée par la mesure de la radioactivité.

Protocoles et résultats expérimentaux. — Dans des conditions rigoureusement identiques à celles des expériences antérieures, des échantillons de colon de rat carencé ([9]) ont été immergés dans un milieu composé de :

— 2 ml de tampon phosphate de Krebs-Ringer 0,01 M à pH 7,3 selon ([6]);

— 0,1 ml d'une solution sans entraîneur de $^{35}SO_4Na_2$ (1 mC/ml);

éventuellement complété avec :

— soit 50 μg de prégnénolone ([10]);

— soit 50 μg de progestérone ([10]);

en dispersion dans 0,1 ml d'un milieu tamponné selon ([6]), le même volume de solution tampon étant ajouté aux échantillons témoins.

L'incubation à 37°C, la séparation et l'isolement chromatographique des mucopolysaccharides ainsi que les mesures de la radioactivité, exprimée en nombre de coups par minute et par milligramme d'organe frais, ont été effectués selon ([5]).

Trois séries d'expériences ont ainsi été exécutées : dans la première (cinq essais) a été explorée l'éventuelle influence de la prégnénolone. Les résultats, consignés au tableau I, montrent que cette influence est nulle, la comparaison avec les témoins ne révélant aucune variation significative de la synthèse des mucopolysaccharides.

TABLEAU I.

Action de la prégnénolone sur la synthèse des MPS.

Expériences nos	Activité en coups par minute par milligramme de tissus frais — sans prégnénolone.	avec prégnénolone.
1	320	305
2	170	160
3	330	430
4	140	130
5	350	340
MOYENNE	262	273

Dans la seconde série (16 essais), les fragments de colon ont été incubés en présence, les uns de prégnénolone, les autres de progestérone. Les chiffres rassemblés au tableau II soulignent la différence de comportement des deux stéroïdes.

TABLEAU II.

Comparaison des activités de la progestérone et de la prégnénolone sur la biosynthèse des MPS.

Expériences nos	Activité en coups par minute par milligramme de tissus frais — avec prégnénolone.	avec progestérone.
1	100	210
2	215	235
3	300	535
4	330	610
5	310	530
6	250	330
7	280	420
8	280	450
9	200	460
10	230	290
11	200	400
12	420	480
13	90	170
14	300	370
15	155	270
16	260	325
MOYENNE	245	380

Enfin, une troisième série d'expériences (six essais) a été conduite en faisant incuber simultanément chaque fois trois échantillons de colon d'un même animal, le premier sans addition de stéroïde, les deux autres en présence, soit de prégnénolone, soit de progestérone.

Les résultats obtenus (tableau III) sont en complet accord avec les précédents.

TABLEAU III.

Expériences nos	Activité en coups par minute et par milligramme de tissu frais: sans prégnénolone ni progestérone.	avec prégnénolone.	avec progestérone.
1	145	130	166
2	92	130	160
3	111	175	290
4	180	170	310
5	290	240	340
6	140	100	240
MOYENNE	160	157,5	251

En conclusion, les faits qui viennent d'être rapportés, en confirmant l'action de la progestérone sur la biosynthèse, *in vitro*, des mucopolysaccharides par le colon de rat carencé en vitamine A, précisent, en outre, la spécificité biochimique de cette action, le précurseur physiologique de l'hormone progestative étant dénué d'activité.

(*) Séance du 23 novembre 1961.

(1) R. L. HAYS et K. A. KENDALL, *J. Nutrit.*, 59, 1956, p. 337.
(2) R. GRANGAUD et Mme TH. CONQUY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3274.
(3) A. RUSSEL, VAN DYKE et G. WOLF, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 327.
(4) R. GRANGAUD, Mme TH. CONQUY et M. NICOL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 931.
(5) R. GRANGAUD et M. NICOL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4189.
(6) G. WOLF et P. T. VARANDANI, *Biochim. Biophys. Acta*, 43, 1960, p. 501.
(7) P. T. VARANDANI, G. WOLF et B. CONNOR JOHNSON, *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, 3, no 1, 1960, p. 97.
(8) G. WOLF, P. T. VARANDANI et B. CONNOR JOHNSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 46, 1961, p. 59.

(9) Les animaux sont sacrifiés par décapitation. Leur colon, rapidement prélevé, est ouvert sur toute sa longueur et lavé avec du sérum physiologique glacé. Des sections transversales d'environ 5 mm de longueur sont réparties dans des fioles d'incubation : chaque fiole reçoit quatre de ces fragments correspondant aux différentes régions, de façon à réaliser dans chacune un échantillonnage topographiquement homogène.

(10) Prégnénolone et progestérone « purissimes Roussel ».

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté de Médecine et Pharmacie, Alger.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Note préliminaire concernant l'influence de régénérats multiples et successifs sur la biologie du crabe* Pachygrapsus marmoratus (*Fabricius*). Note (*) de Mme **Geneviève Vernet-Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

Au début de ce siècle quelques chercheurs avaient noté que la présence de régénérats multiples chez un Crustacé était accompagnée d'une perturbation dans la longueur des intermues. Emmel [1] opérant sur des individus jeunes, décelait un allongement des intermues; au contraire les autres expérimentateurs, et en particulier Stockard [2], observaient des mues plus nombreuses en travaillant sur des animaux adultes.

Il a été admis depuis lors [3] qu'en provoquant une régénération intensive, on entraînait un raccourcissement des intermues chez les Crustacés. Mais depuis 60 ans, nos connaissances sur la mue se sont étendues : l'hormone inhibitrice de la mue, sécrétée par la glande X, et l'hormone de mue engendrée par la glande Y, ont été découvertes; de plus, le rôle de cette dernière dans la régénération a été mis en évidence.

C'est pourquoi nous avons repris ces essais déjà anciens en utilisant comme matériel d'expérience, un crabe dont la biologie nous était connue, *Pachygrapsus marmoratus* [4].

Techniques. — Nous avons enlevé les quatre paires de pereiopodes à des femelles prépubères et pubères, laissant uniquement les pinces, ce qui a permis aux animaux de s'alimenter normalement. Ils ont été élevés en eau courante et nourris régulièrement. Le lendemain du jour où ils avaient mué en reconstituant de nouveaux pereiopodes, nous éliminions à nouveau ces appendices; l'ablation des pattes locomotrices a ainsi été pratiquée sept à huit fois et a toujours été suivie de régénération. En même temps des animaux normaux ont été élevés comme témoins.

Conséquences de la présence de régénérats multiples sur le cycle des mues. — Nous avons retrouvé sur *Pachygrapsus marmoratus*, les résultats obtenus par Stockard : les intermues sont raccourcies de façon notable (30 à 40 %) chez les individus qui régénèrent toutes leurs pattes locomotrices. L'obligation de reconstituer plusieurs appendices est certainement la cause de ces mues plus nombreuses car il suffit de ne plus enlever les pereiopodes à un individu qui a été astreint jusqu'alors à les régénérer, pour que les intermues reprennent leur longueur normale.

Il semble que ce soit le stade d'équilibre physiologique défini par Drach [5] comme étant le stade C_4, qui subisse une forte diminution. En effet si les pereiopodes ne sont pas enlevés le lendemain de la mue, mais dans les jours suivants, on constate qu'en deçà de 7 jours d'intervalle entre la mue et l'ablation des pattes, l'intermue est aussi courte que dans le cas où cette ectomie a lieu le lendemain de l'exuviation; au-delà de 7 jours d'intervalle l'intermue tend à reprendre sa valeur normale; si l'ablation

des pattes a lieu 25 jours après l'exuviation, l'intermue est aussi longue que chez les animaux normaux.

Conséquences de la présence de régénérats multiples et successifs sur la biologie sexuelle des femelles. — Nous avons constaté que les femelles prépubères ainsi mutilées de leurs pereiopodes à plusieurs reprises, n'effectuaient pas leur mue de puberté alors que les femelles témoins de même taille devenaient pubères à cette époque. De plus les femelles pubères, soumises à cette régénération intensive, n'ont pas pondu alors que les femelles témoins de même taille ont pondu normalement.

Discussion. — Nous arrivons ainsi par multiplication et succession de régénérats, à des effets sur la biologie de ce crabe absolument analogues à ceux que nous avons observés en pratiquant l'épédonculation sur des individus de cette espèce ([4]).

En effet l'ablation des pédoncules oculaires entraîne une multiplication des mues; le rythme de leur succession est bien plus rapide que dans le cas présent puisque nous avions obtenu des taux de raccourcissement des intermues atteignant 70 % par rapport aux animaux normaux. En outre, nous avions noté chez les femelles épédonculées une perturbation dans l'apparition des caractères de la puberté chez les femelles prépubères, et une absence de pontes (ou des pontes anormales) chez les femelles pubères.

I. Le déterminisme hormonal de la mue est expliqué actuellement de la façon suivante : l'hormone inhibitrice de la mue, sécrétée par la glande X, agit sur la glande Y responsable de l'hormone de mue. Il suffit par suite d'enlever les pédoncules oculaires pour lever l'inhibition et entraîner des mues nombreuses et rapides. L'hormone inhibitrice serait donc peu active pendant les stades juvéniles (les jeunes ont en effet des mues rapprochées); cela expliquerait que l'épédonculation provoque un raccourcissement des intermues relativement faible chez les jeunes (40 %) tandis que cette opération pratiquée sur des animaux plus âgés entraîne un raccourcissement énorme des intermues (70 %).

De plus la régénération est intimement liée au cycle de la mue : l'absence de glande Y entraîne une disparition du pouvoir régénérateur ([6]). Cependant, la croissance initiale du régénérat concernant la partie basale de l'organe, est indépendante de l'organe Y ([7]).

Dans le cas des animaux privés de leurs appendices locomoteurs il semble qu'on puisse expliquer le raccourcissement de leurs intermues de la façon suivante :

Dans une première phase les cellules se multiplient pour former la base de l'organe en reconstitution. Ces cellules provenant des territoires morphogénétiques des appendices, territoires qui ne sont pas encore définis chez les Décapodes ([8]), sont nombreuses puisque plusieurs appendices sont à reconstituer. Nous pensons actuellement qu'on peut considérer ces cellules comme étant des cellules jeunes capables en quelque sorte de ramener

l'organisme vers un état plus juvénile. Cette influence rajeunissante aurait pour conséquence un cycle d'intermue analogue à celui des stades jeunes : activité moins grande de la glande X, levée prématurée de l'inhibition de la glande Y qui sécréterait alors l'hormone de mue.

La deuxième phase se produit à ce moment : sous l'influence de l'hormone de mue, les régénérats se développent et reconstituent les pereiopodes; la mue s'effectue rapidement.

Cette hypothèse expliquerait le résultat en apparence contradictoire obtenu par Emmel ([1]) qui, opérant sur des animaux jeunes, trouvait, au contraire, un allongement des intermues; chez ces animaux il ne peut y avoir de retour vers une forme plus juvénile puisqu'ils sont précisément à ce stade, et le traumatisme causé par les ablations multiples pourrait justifier ce ralentissement du cycle des mues.

II. L'influence des régénérats multiples et successifs sur la biologie sexuelle des femelles, met à nouveau en évidence cet antagonisme déjà bien souvent signalé ([3]), ([9]), ([10]) entre le cycle de la mue et celui de la reproduction. En effet, les perturbations observées dans le cycle sexuel des femelles de *Pachygrapsus marmoratus* épédonculées, semblent être causées par l'abondance des mues qui absorbent toutes les réserves ([4]). Il est intéressant de noter que nous retrouvons encore une preuve de cet antagonisme, grâce à une expérience totalement différente.

Ces recherches sont actuellement poursuivies.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

([1]) V. E. Emmel, 36th *Ann. Rep. Comm. Inland Fish.*, Rhode Island, 1905, p. 258.

([2]) C. R. Stockard, *Amer. Naturalist*, 42, 1908, p. 140.

([3]) Récemment quelques chercheurs se sont incidemment intéressés à ce problème (D. E. Bliss, 1956 et Carlisle, travaux non publiés, cités dans *The physiology of Crustacea*).

([4]) G. Vernet-Cornubert, *Arch. Zool. Exp. gen.*, 96, 1958, p. 101.

([5]) P. Drach, *Ann. Inst. Océan.*, 19, 1939, p. 103.

([6]) G. Echalier, *Ann. Sc. Nat.*, série 12, Zool., 1959, p. 1.

([7]) S. Jyssum et L. M. Passano, *Anat. Rec.*, 128, 1957, p. 571.

([8]) L. Nouvel, *Rec. Inst. Zool.*, Torley-Rousseau, Bruxelles, 6, 1937, p. 5.

([9]) P. Drach, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 2079.

([10]) A. G. Bauchau, *Ann. Soc. roy. Zool. Belgique*, 91, 1961, p. 57.

(*Faculté des Sciences de Montpellier* et *Station zoologique de Sète.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Existence d'un ordre cyclique d'abondance relative maximale chez les Appendiculaires de surface (Tuniciers pélagiques).* Note (*) de M. **Robert Fenaux**, présentée par M. Louis Fage.

L'analyse de deux années de pêches suivies en surface, ainsi que des observations ultérieures, semblent indiquer l'existence d'un cycle d'abondance relative maximale dans la représentation des cinq espèces principales d'Appendiculaires méditerranéens.

Durant une période s'étalant de novembre 1957 à octobre 1959, des pêches planctoniques horizontales de surface ont été régulièrement pratiquées, à raison de deux à quatre par mois, dans la baie de Villefranche-sur-Mer. Les matériaux récoltés, destinés à être inclus dans une étude sur l'écologie des Appendiculaires, ont déjà donné lieu à une première publication (1959) (1). Pour étudier les variations saisonnières des différentes espèces, les pourcentages de chacune d'elles, par rapport au nombre total d'Appendiculaires récoltés, ont été calculés pour chaque pêche.

La présente Note a pour but de mettre en évidence un aspect tout à fait particulier de ces variations. Celui-ci apparaît nettement lorsqu'on reporte, sur un même graphique, les courbes de pourcentage des cinq principales espèces rencontrées et qu'on compare uniquement le tracé des maximums.

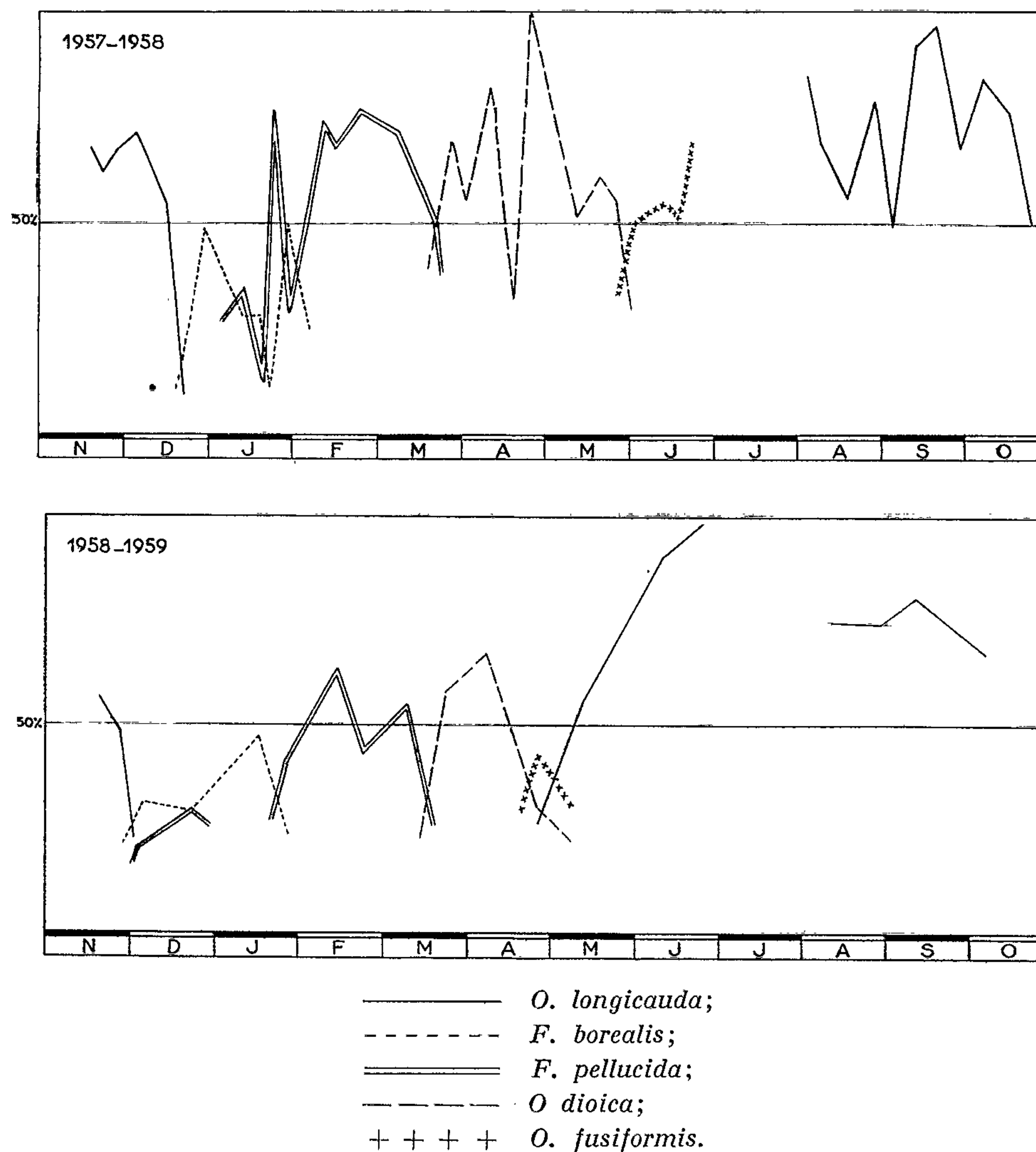
Au début des pêches, en novembre 1957, il y a en premier lieu prédominance nette de *Oikopleura longicauda* jusqu'à mi-décembre, suivie par celle de *Fritillaria borealis*. Il apparaît ensuite un petit maximum de *F. pellucida*. Pendant une période de deux mois et demi, de la mi-janvier à la fin mars, la prédominance de *F. pellucida* est pratiquement absolue, avec cependant, après son premier sommet, une seconde pointe de *F. borealis*.

Par la suite, on trouve une prépondérance de *O. dioica* qui s'étend sur la fin mars et les mois d'avril et mai. En juin, c'est *O. fusiformis* qui domine. A la reprise des pêches, au mois d'août, le maximum est à nouveau constitué par *O. longicauda* et ce, jusqu'en novembre. On relève donc la succession suivante : *O. longicauda*, *F. borealis* et *F. pellucida*, *O. dioica*, *O. fusiformis* et à nouveau *O. longicauda*.

En 1958-1959, *O. longicauda* termine sa période maximale dès la fin novembre. La prépondérance de *F. borealis* s'étend ensuite jusqu'à la fin janvier, en formant deux pointes entre lesquelles vient s'intercaler un sommet de *F. pellucida*. A partir de février, *F. pellucida* est prédominante pendant une période d'environ deux mois. Par la suite *O. dioica* et surtout *O. fusiformis* domineront, mais bien moins longuement : le premier pendant un mois, le second pendant moins de quinze jours. La prédominance de *O. longicauda* réapparaît dès le mois de mai et se poursuit jusqu'à la fin des pêches, en octobre.

Bien que les maximums de la seconde année montrent, par rapport à ceux de la première, un certain décalage dans le temps ainsi que des variations assez nettes d'amplitude, il y a répétition rigoureuse de l'ordre dans lequel les différentes espèces ont été prédominantes.

Des pêches effectuées depuis, de façon moins suivie, ont également continué à donner, après une période maximale d'une certaine espèce, une période maximale de l'espèce qui suit sur les courbes présentées. Ainsi,



en 1961, après une pointe de *O. dioica* allant de fin mars à mi-avril, on retrouve les prépondérances successives de *O. fusiformis* et de *O. longicauda*, respectivement, de la mi-avril à la fin mai, et durant le mois de juin.

L'un des résultats de cette étude sur l'écologie des Appendiculaires de surface semble donc faire ressortir l'existence d'un cycle d'abondance relative maximale dans la représentation des différentes espèces.

Ce phénomène qu'on retrouve à une échelle différente chez les Diatomées, est d'une interprétation particulièrement délicate. Le travail actuellement en cours sur le cycle sexuel de certaines espèces, ainsi que sur les influences que peuvent avoir, quant à leur abondance, les différents caractères physico-chimiques du milieu et les phénomènes météorologiques, permettra peut-être d'apporter des éclaircissements sur ces observations.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) R. FENAUX, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, n° 1141, 1959.

(*Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Sur la mise en évidence du glycogène dans les thrombocytes humains normaux et pathologiques* (1). Note (*) de MM. **Gaspare Jean** et **Alain Gautier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'application de diverses techniques récentes de cytochimie ultrastructurale a permis d'étudier la répartition du glycogène dans les thrombocytes humains. Des observations statistiques montrent que cette répartition est remarquablement constante chez le sujet normal, alors qu'elle présente de notables variations dans certains cas pathologiques.

Les thrombocytes humains ne se prêtent que difficilement à l'analyse biochimique ou histochimique. Les faibles dimensions de ces éléments et les difficultés que présente leur isolement n'ont pas encore permis de résoudre certains problèmes de leur constitution chimique. Se fondant sur les résultats de réactions histochimiques, la plupart des auteurs admettent l'existence de glycogène thrombocytaire (2). Nous avons appliqué à ce problème les techniques récentes de la cytochimie ultrastructurale qui permettent de déceler au microscope électronique certaines molécules organiques par l'adjonction de « contrastant ».

Nous avons isolé et préparé le matériel selon la méthode de Feissly et coll. (3); dans une série parallèle, nous avons remplacé la fixation à l'acide osmique-complexon III par une fixation au formol-complexon III, suivie d'une surfixation osmique. Le polyester Vestopal W a servi de matière d'inclusion. Les coupes fines ont été « contrastées » selon l'une ou l'autre des techniques suivantes : par le *nitrate d'argent* alcalinisé au borax, selon Marinozzi et Gautier (4) (*fig.* 1), par la même solution, suivie d'un traitement à l'*hyposulfite de soude* (4) (*fig.* 2), par le *permanganate de potasse* selon Drochmanns (5) (*fig.* 3), ou enfin, par l'*acétate de plomb* alcalinisé selon Marinozzi (6) pour les préparations ayant subi la *double fixation formol-osmium* (*fig.* 4).

Pour l'analyse systématique des micrographies, on note dans chaque cas, sur une centaine de coupes de thrombocytes, les éléments qui ne présentent aucun amas de « contrastant » (o), des amas petits et rares (+), petits et fréquents (++), enfin des amas importants (+++) (*fig.* 5). Pour chaque préparation, la répartition des éléments selon ces quatre groupes, est indiquée en pour-cent des éléments étudiés.

Les micrographies des planches II, III et IV correspondent à des préparations traitées par l'imprégnation à l'argent.

Les flèches indiquent les principaux « *amas de contrastant* ».

Abréviations : L, leucocyte; E, érythrocyte.







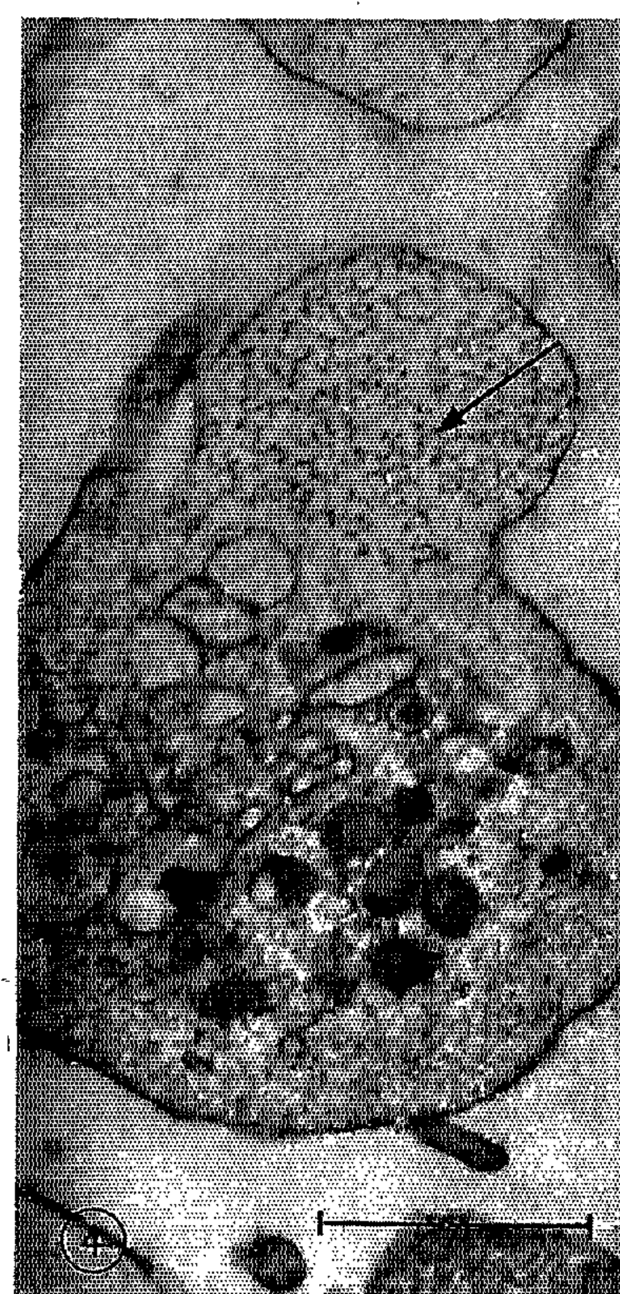
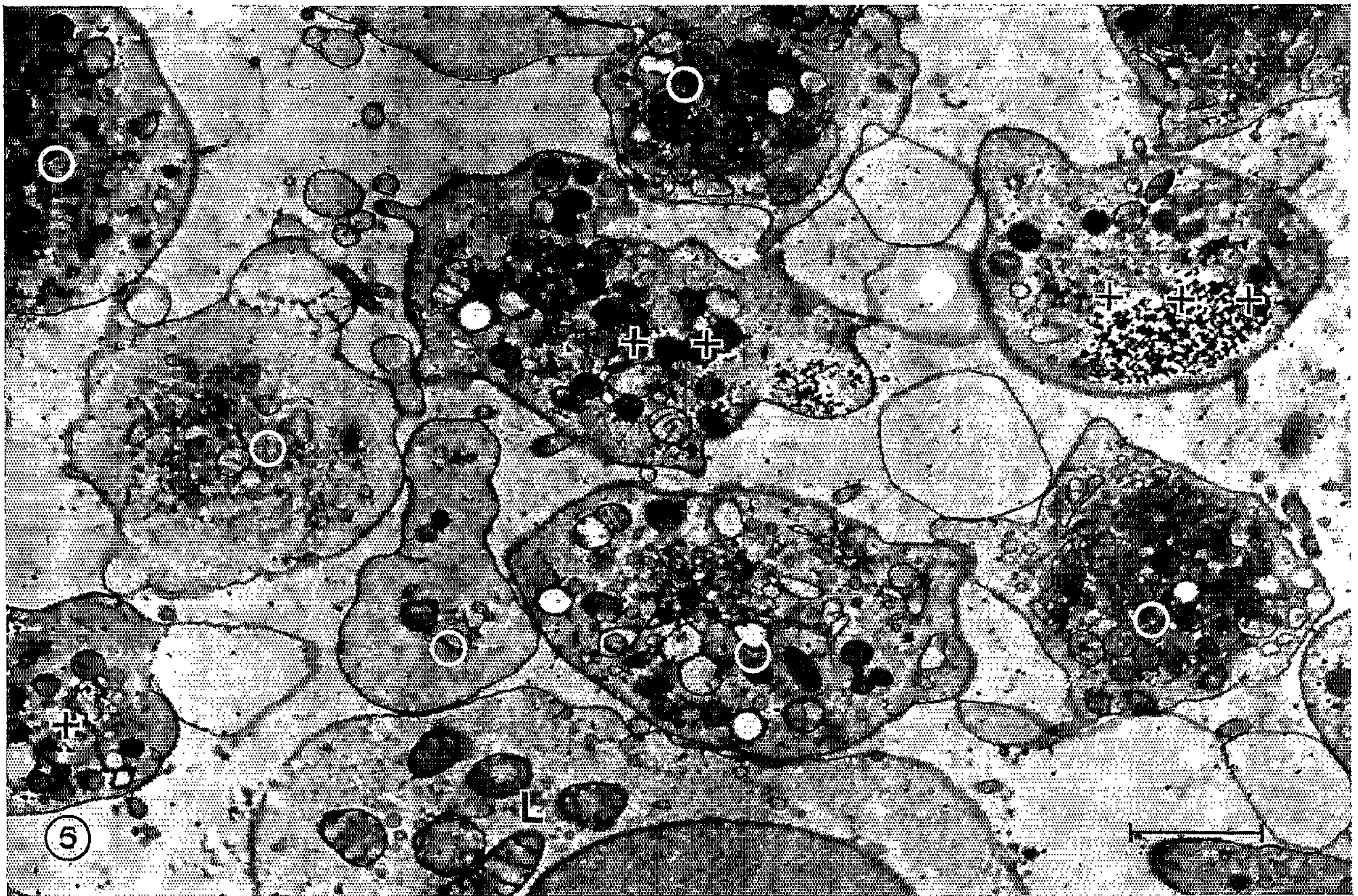


Planche I. — Mise en évidence du glycogène.

Fig. 1 : Par l'imprégnation à l'argent (sang humain normal, sujet I).
Fig. 2 : Par l'imprégnation à l'argent suivie d'un traitement à l'hyposulfite de soude (thromboasthénie, cas XI).
Fig. 3 : Par le permanganate de potasse (thrombocytose essentielle, cas V).
Fig. 4 : Par l'acétate de plomb après double fixation (sang humain normal, sujet III).



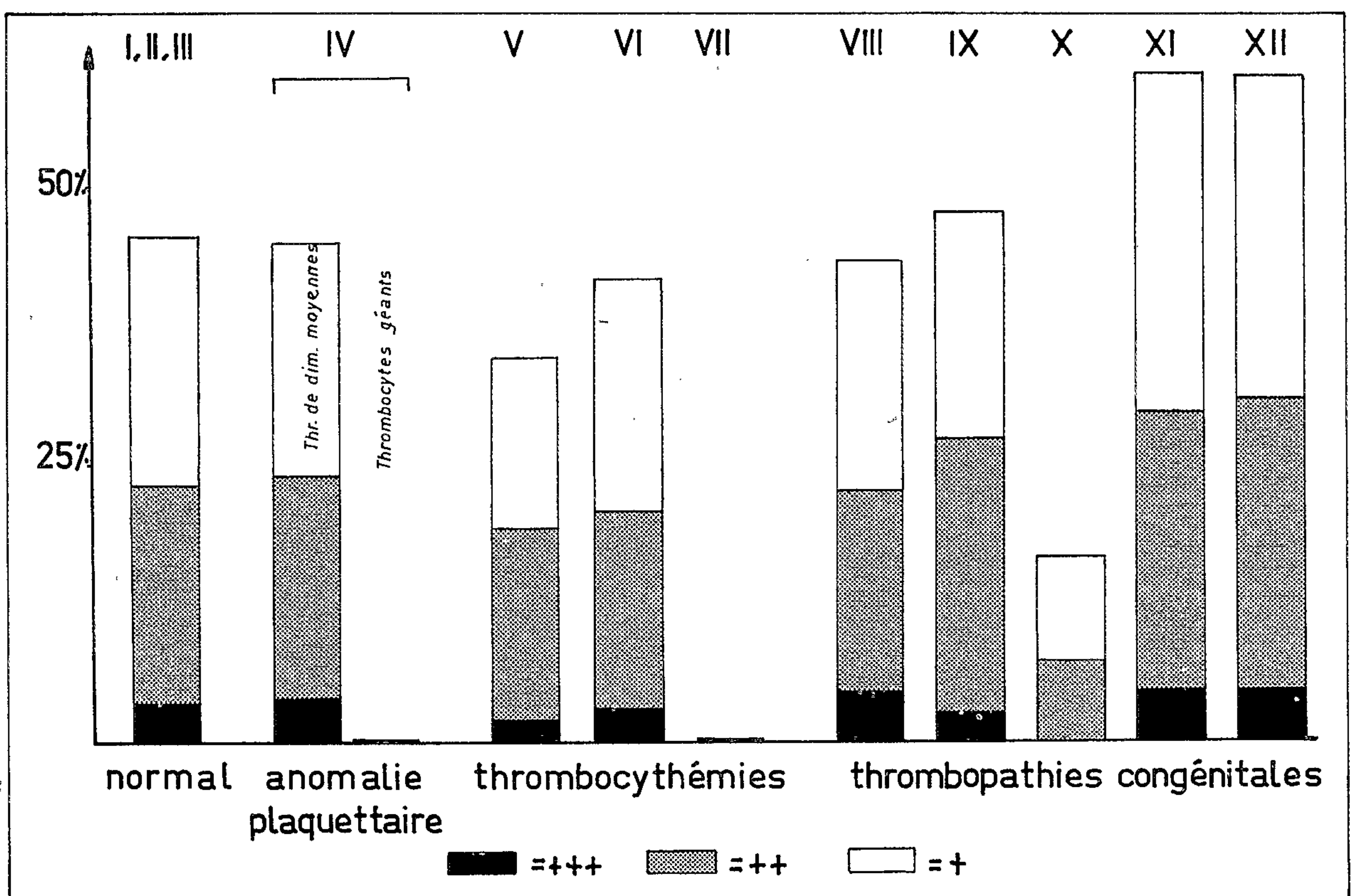


PLANCHE II. — Étude systématique de la répartition du glycogène.

Fig. 5 : Exemple d'analyse systématique d'une micrographie (*cf.* texte) (anomalie plaquettaire, cas IV).

Fig. 6 : Répartition du glycogène dans les thrombocytes de trois sujets normaux (moyenne sur 500 éléments) et de huit patients.



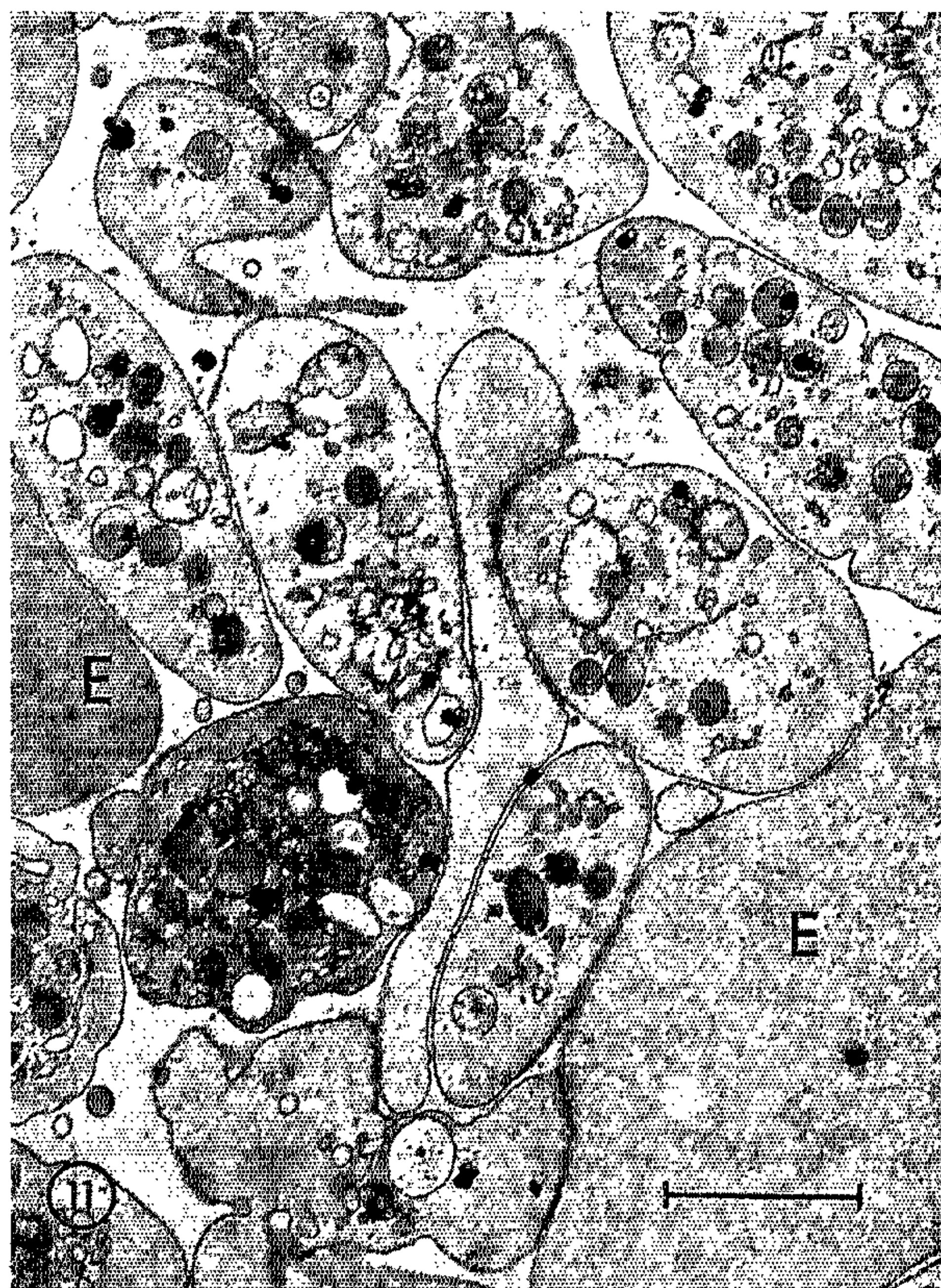




Planche III. — Anomalie plaquettaire et thrombocythémies.

Fig. 7 : Anomalie plaquettaire (cas IV).
Fig. 8 : Thrombocytose essentielle (cas VI).
Fig. 9 : Thrombocythémie maligne (leucémie mégacaryocytaire) (cas VII)).





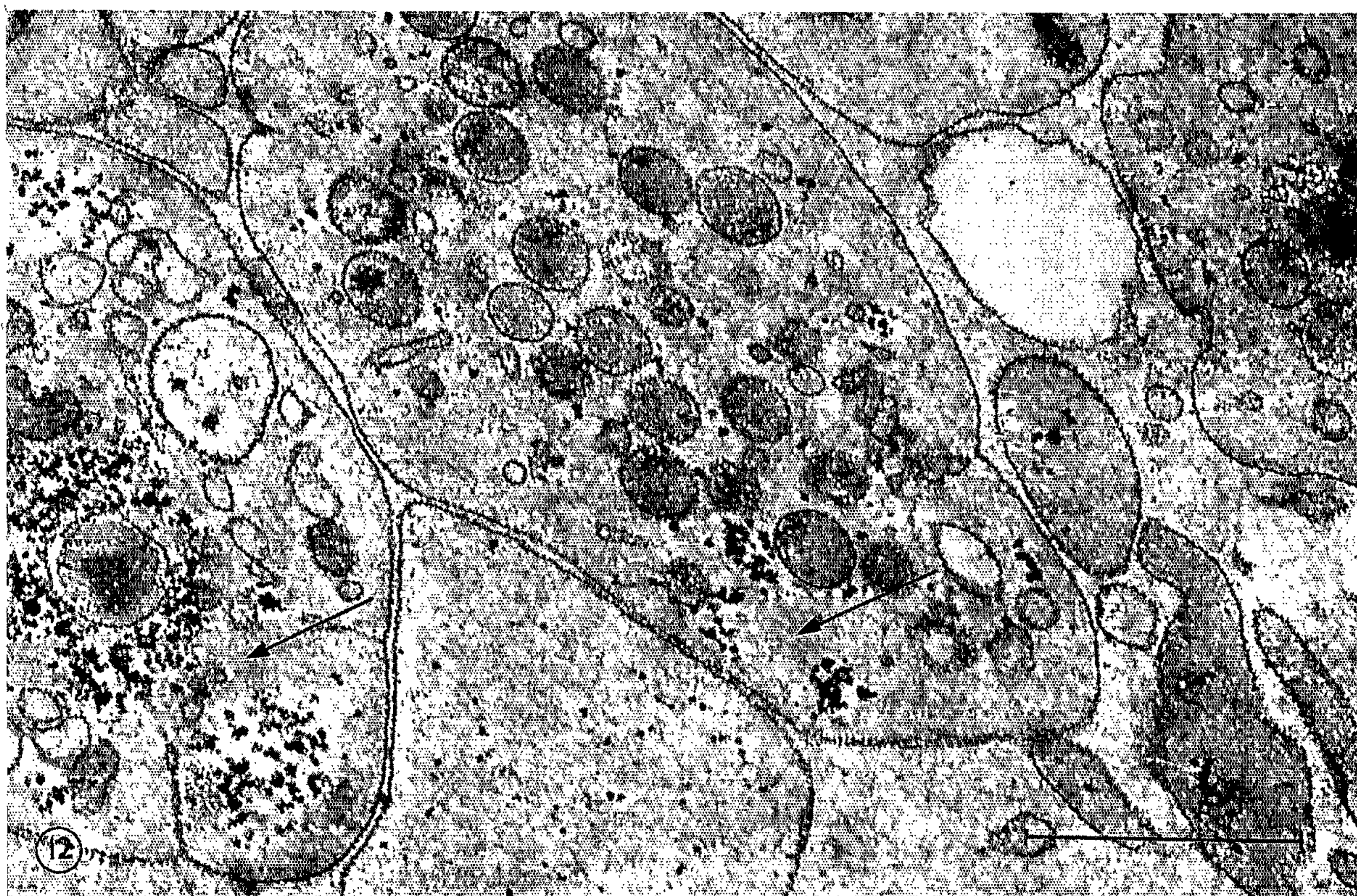


PLANCHE IV. — Thrombopathies congénitales.

Fig. 10 : Pseudohémophile (syndrome de Willebrand-Jürgens) (cas VIII).
Fig. 11 : Thromboasthénie de Glandzmann-Naegeli (cas X).
Fig. 12 : Thromboasthénie de Glanzmann-Naegeli (cas XII).

Le glycogène n'est peut-être pas le seul composant à être spécifiquement « contrasté » par l'imprégnation à l'argent, et par les surcolorations au permanganate ou à l'acétate de plomb; cependant, la comparaison de nos observations avec celles d'autres chercheurs (4), (5), (6), nous permet d'identifier, dans les thrombocytes, la distribution des *amas de « contrastant »* avec celle du *glycogène*. Il est frappant, d'autre part, de constater que l'analyse systématique de la répartition des amas de « contrastant » obtenus par chacune de ces techniques, fournit des résultats presque identiques comme le montre le tableau suivant :

Sang humain normal.	Procédé utilisé.	Amas de « contrastant » 0	+	++	+++
Sujet I.........	Imprégnation à l'argent	55 %	20 %	21 %	4 %
» II........	Coloration au permanganate	57	22	18	3
» III.......	Coloration à l'acétate de plomb (après double fixation)	54	23	20	3

Enfin, dans le cas de l'imprégnation à l'argent, le traitement ultérieur des coupes par l'hyposulfite de soude ne change pas l'aspect des amas de « contrastant » (*fig.* 4) : il s'agit donc bien d'un dépôt d'argent métallique semblable à celui que Marinozzi et Gautier (4) ont montré par la même technique, dans la cellule hépatique riche en glycogène (*cf.* leur *fig.* 6 *a*).

L'aspect submicroscopique des amas de « contrastant » varie selon la technique employée; ceci peut être dû à la dimension des particules du produit final de la réaction, comme aux diverses modalités de leurs liaisons avec les molécules organiques. La distribution de ces amas à l'intérieur des plaquettes est très irrégulière : ils sont parfois localisés dans le granulomère, plus souvent cependant dispersés dans le hyalomère. Nous n'avons pu trouver aucune liaison topographique constante entre ces amas et les constituants du granulomère; dans la plupart des tissus étudiés jusqu'ici, d'ailleurs, la cytochimie ultrastructurale n'a pu mettre en évidence des liaisons entre glycogène et organites cytoplasmiques. Les résultats de l'analyse systématique de la répartition du glycogène chez trois sujets adultes *normaux* frappent par leur régularité (*voir* le tableau ci-dessus). Il n'en est pas de même de la répartition du glycogène dans les thrombocytes des patients atteints de *diathèses hémorragipares* ou de *troubles de la thrombocytogenèse*. Nous devons à R. Marx (7) et L. Bussi (8) d'avoir eu la possibilité d'appliquer ces techniques à l'étude des thrombocytes de huit patients (9). Si nous n'avons pas observé de différences essentielles entre l'aspect des « amas de contrastant » chez le sujet malade et le sujet sain, l'analyse systématique des micrographies nous a montré que leur répartition variait dans des proportions significatives. La figure 6 illustre les résultats de cette analyse et nous suggère les remarques suivantes.

Anomalie plaquettaire. — Le cas IV présente un taux important de plaquettes géantes sans manifestations cliniques. Étudiant séparément les

plaquettes de dimensions moyennes d'une part et les thrombocytes géants de l'autre, nous avons observé que les premières contenaient autant de glycogène que celles du sujet sain, alors que les seconds en étaient absolument dépourvus. Bianchini et Bertelli ([10]) ont démontré d'ailleurs la faible teneur en glycogène des plaquettes géantes d'un cas semblable, tirant profit de la taille de ces éléments pour leur appliquer les techniques de l'histochimie classique.

Thrombocythémies. — Deux thrombocytoses essentielles ne montrent qu'une faible diminution de la teneur en glycogène (cas V et VI, *fig.* 3 et 8). La chute par contre est brutale dans le cas VII, où l'affection est nettement de type leucémique et le prélèvement effectué lors d'une phase aiguë de la maladie. Cette première observation d'une différence du taux de glycogène entre thrombocythémies bénignes et malignes nous semble devoir être retenue. Rappelons à ce sujet la chute du taux du glycogène observée dans les leucocytes de certains cas de leucémie myéloïde.

Thrombopathies congénitales. — Le cas VIII (syndrome de Willebrand-Jürgens) présente un taux de glycogène normal (*fig.* 10). Par contre, ce taux varie notablement chez les quatre membres d'une même famille atteints d'une thromboasthénie de Glanzmann-Naegeli ([11]). Il est normal chez le père (cas IX), nettement diminué chez le fils (cas X, *fig.* 11) et augmenté chez les deux filles (cas XI et XII, *fig.* 2 et 12). Les cas IX et X ne présentant, il est vrai, qu'une symptomatologie peu accusée, contrairement aux cas XI et XII. Il nous est cependant difficile de donner une interprétation à ces variations, car l'analyse enzymatique des thrombocytes de ces quatre patients n'indique pas de trouble de la glycolyse, ainsi que l'a observé Gross ([12]).

La cytochimie ultrastructurale a donc confirmé la présence du glycogène dans les thrombocytes humains, montré que chez le sujet sain sa répartition est très constante et permis d'étudier les variations de cette répartition dans certaines thrombopathies, ce qui est impossible à l'échelle du microscope à lumière.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) Travail effectué avec l'appui du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

(2) B. Maupin, *Hémostase* (Paris), 1, 1961, p. 29-54.

(3) R. Feissly, A. Gautier et I. Marcovici, *Rev. Hématol.*, 12, 1957, p. 397-403.

(4) V. Marinozzi et A. Gautier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1180.

(5) P. Drochmanns, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 553-558.

(6) V. Marinozzi, Communication personnelle.

(7) De la Clinique Médicale Universitaire de Munich (Dir. Prof. H. Schwiegk).

(8) De la Clinique Médicale Universitaire de Milan (Dir. Prof. L. Villa).

(9) G. Jean, *Experientia* (Bâle), 17, 1961, p. 428-429.

(10) E. Bianchini et G. Bertelli, *Quaderni della Coagulazione*, 2, 1953, p. 29-38.

(11) R. Marx et G. Köppel, *Sangre* (Barcelone), 2, 1957, p. 142-174.

(12) L. Gross, Communication personnelle.

(Centre de Microscopie électronique de l'Université de Lausanne.)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul par la méthode du champ moléculaire self-consistant de la structure électronique des bases puriques et pyrimidiques fondamentales*. Note (*) de MM. **Alain Veillard** et **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode du champ moléculaire self-consistant dans l'approximation de Pariser et Parr ([1]) a été utilisée pour l'étude de la structure électronique des bases puriques et pyrimidiques fondamentales : purine, adénine, guanine, 2.6-diaminopurine, pyrimidine, uracil et cytosine.

Les intégrales de cœur ont été calculées d'après les données de la spectroscopie atomique ([2]). Nous avons pris :

pour le carbone $(C, \chi_{C_z} \chi_{C_z}) = -11{,}54$ eV;

pour l'oxygène du type carbonyle $(O, \chi_{O_z} \chi_{O_z}) = -17{,}21$ eV;

pour l'azote du type pyrrole $(N, \chi_{N_z} \chi_{N_z}) = -11{,}95$ eV — (NN, NN);

pour l'azote du type pyridine $(N, \chi_{N_z} \chi_{N_z}) = -14{,}15$ eV dans les cycles hexagonaux (l'angle $\widehat{CNC}$ ayant été pris égal à $117°$), et $(N, \chi_{N_z} \chi_{N_z}) = -14{,}01$ eV dans les cycles pentagonaux $(\widehat{CNC} = 102°)$.

Les valeurs prises pour les intégrales coulombiennes monocentriques sont celles utilisées dans la référence ([3]) :

$$(CC, CC) = 10{,}96 \text{ eV}, \quad (NN, NN) = 12{,}27 \text{ eV}, \quad (OO, OO) = 14{,}69 \text{ eV}.$$

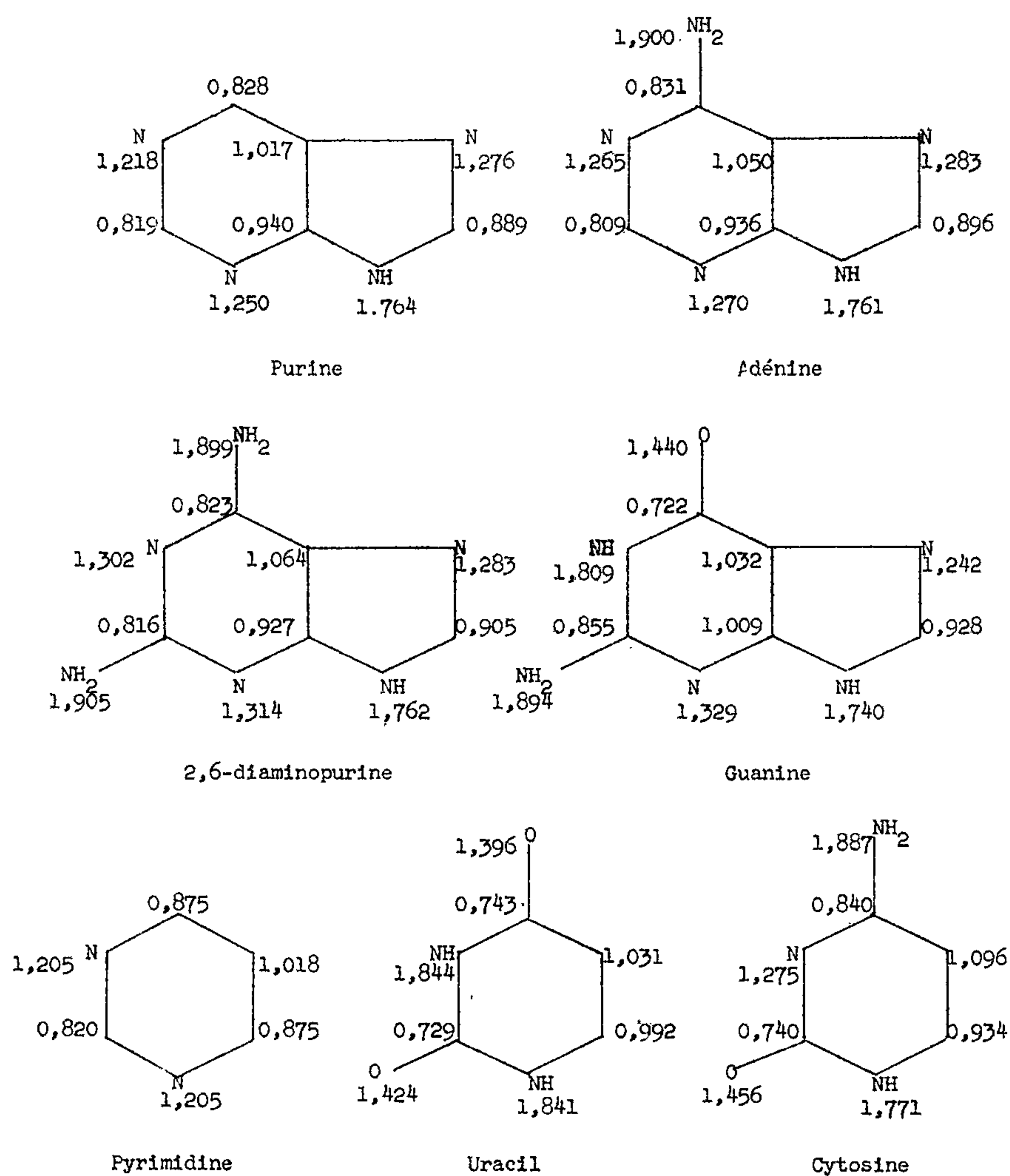
Les intégrales coulombiennes entre atomes non adjacents ont été calculées à partir des orbitales de Slater; celles entre atomes adjacents ont été évaluées par interpolation entre les valeurs précédentes et celle correspondant à l'intégrale monocentrique.

Tableau I.

	N_1.	N_3.	N_7 (non corrigé).
Purine	−1,21	−1,11	−1,12
Adénine	−1,47	−1,43	−1,22
2.6-diaminopurine	−1,66	−1,69	−1,39
Guanine	–	−0,83	−1,53
Pyrimidine	−0,95	−0,95	–
Cytosine	–	−1,36	–

Les intégrales de squelette β_{pq} sont déduites, compte tenu de la distance pq, des données de Pariser et Parr ([1]) pour les liaisons C-C et C-N (type pyridine) et des calculs de M. Suard *et al.* relatifs au groupement peptique ([4]) pour les liaisons C = O et C — N (type pyrrole).

Nous nous bornons à présenter ici la distribution des charges électriques dans les sept molécules précitées, cette distribution étant d'une importance particulière pour nos recherches sur la relation entre la structure électronique et l'activité antitumorale de ces substances ([5]).



Distribution des charges électriques.

Il est frappant de constater *que les charges formelles obtenues par ce procédé self-consistant sont du même ordre de grandeur que les charges formelles obtenues précédemment par A. Pullman et B. Pullman* ([6]) *à l'aide de la méthode L. C. A. O. dans l'approximation de Huckel et, aussi, que leurs valeurs relatives sur les différents atomes des molécules étudiées sont, dans l'ensemble, analogues dans les deux méthodes.*

Nous avons également évalué (voir tableau I) les quantités $\sum_p Q_p(\mathrm{NN}, pp)$ de la relation Nakajima-Pullman ([3]) dont les valeurs permettent de prévoir la basicité des atomes. En accord également avec les résultats de la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, les calculs prévoient que l'azote le plus basique de l'adénine doit être N_1 et celui de la guanine probablement N_7.

$$\sum_p Q_p(\mathrm{NN}, pp).$$

Une description et une discussion plus détaillées de l'ensemble de nos résultats seront publiées séparément ([7]).

(*) Séance du 6 novembre 1961.

([1]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

([2]) H. A. Skinner et H. O. Pritchard, *Trans. Far. Soc.*, 49, 1953, p. 1254.

([3]) T. Nakajima et B. Pullman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1502.

([4]) M. Suard, G. Berthier et B. Pullman, *Biochim. Biophys. Acta*, 52, 1961, p. 254.

([5]) B. Pullman et A. Pullman, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 428.

([6]) A. Pullman et B. Pullman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 766.

([7]) Ce travail a été effectué en exécution de la convention de Recherche n° 61-FR-134 de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Une nouvelle méthode de dosage des acides aminés.* Note de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et Mlle **Marie-Madeleine Chambre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une nouvelle méthode de dosage des acides aminés après séparation sur résines selon Stein et Moore est décrite.

Le dosage des acides aminés est basé sur la réaction colorée que donnent ces composés avec la ninhydrine. De nombreuses méthodes basées sur cette réaction sont actuellement utilisées (1) à (4) : toutes possèdent une valeur quantitative certaine mais leur sensibilité n'est pas toujours très grande; elles sont généralement influencées par les impuretés se trouvant dans les fractions à doser, et, d'après leurs auteurs, elles sont très sujettes aux contaminations par l'ammoniaque. En outre, les pentes des droites obtenues sont très variables d'un essai à l'autre et les rendements en coloration ne sont pas les mêmes pour tous les acides aminés, ce qui oblige à appliquer des coefficients ou à faire de nombreux témoins internes.

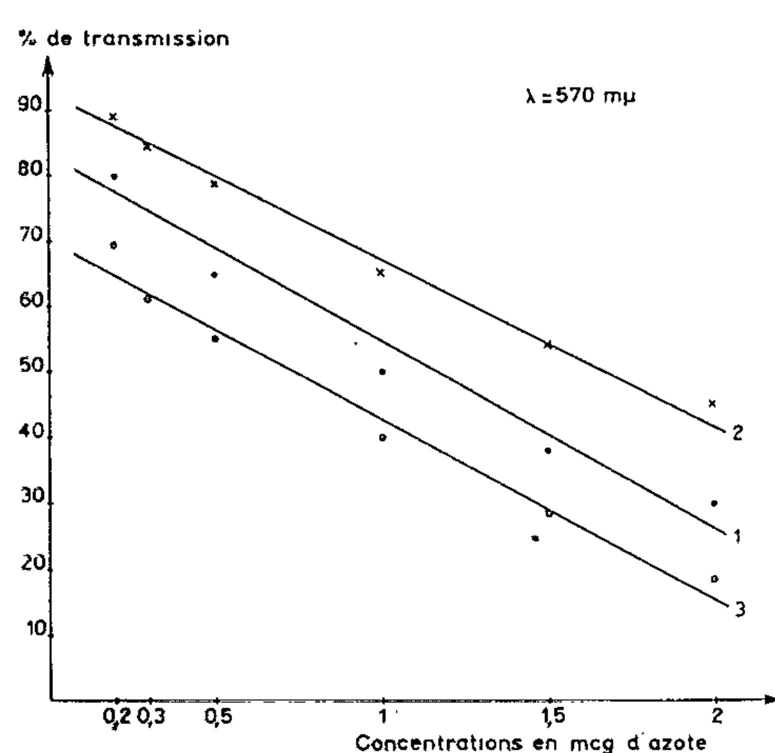


Fig. 1.

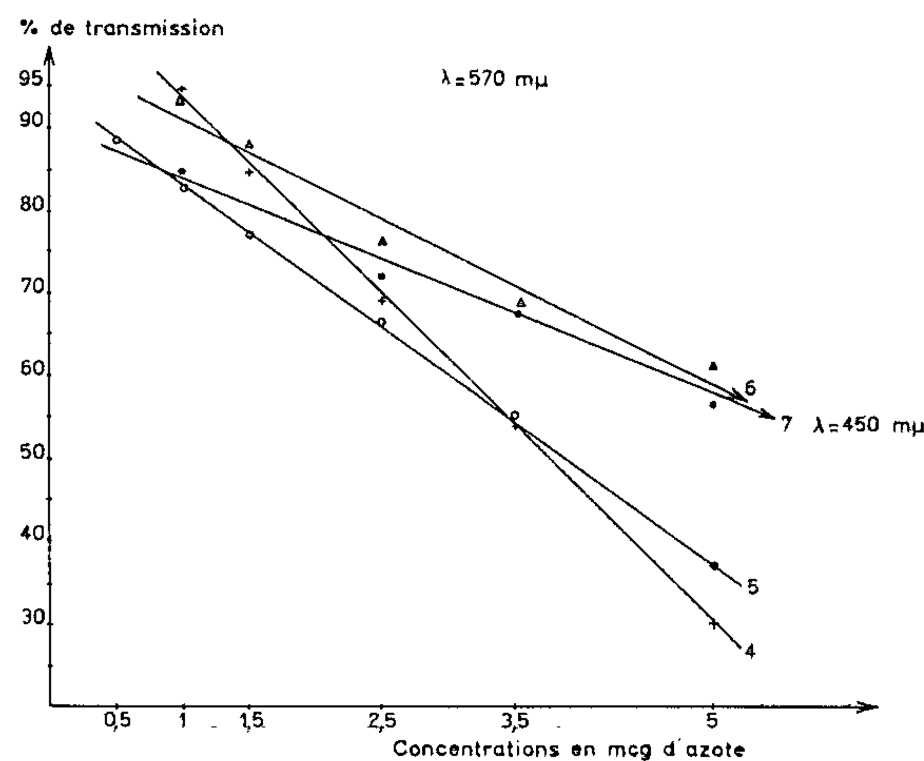


Fig. 2.

Fig. 1.

1, glycocolle, alanine, sérine, cystine, thréonine, valine, méthionine, leucine, isoleucine, acide aspartique, acide glutamique, glutamine, acide α-aminobutyrique; 2, tryptophane, histidine; 3, tyrosine.

Fig. 2.

4, acide γ-aminobutyrique, asparagine; 5, cystéine, lysine; 6, arginine; 7, proline, hydroxyproline.

Nous avons mis au point une méthode de dosage qui ne présente pas la plupart des inconvénients ci-dessus et qui reste parfaitement adaptée pour doser les acides aminés après séparation sur résines selon Stein et Moore (5) ou élution après chromatographie de partage.

Notre méthode présente deux variantes qui permettent de doser tous les acides aminés ainsi que les iminoacides. Les limites du dosage varient entre 0,2 et 3 mcg d'azote.

Principe de la méthode :

La désamination oxydante des acides aminés est réalisée à chaud par la ninhydrine en tampon citrate et en présence de *m*-crésol et de cyanure de potassium.

Réactifs :

— solution de ninhydrine à 5 % dans l'alcool absolu à laquelle on ajoute 3 % d'acide acétique glacial;

— *m*-crésol bidistillé;

— cyanure de potassium à 0,15 ‰ dans l'eau bidistillée (cette solution s'altère et doit être renouvelée toutes les 3 h);

— tampon citrate pH 5,1 (peser 21,008 g d'acide citrique, dissoudre dans 200 ml d'eau bidistillée, ajouter 215 ml de NaOH N et amener à 500 ml avec de l'eau bidistillée);

— tampon phosphate 0,067 M pH 7,2;

— éthanol à 95°.

Matériel :

— tubes à essai en pyrex de 18 × 180 mm;

— pipettes de précision de 1 et 5 ml;

— micropipette de 0,1 ml;

— bain-marie réglé à 98°C;

— photocolorimètre.

Les tubes à essai utilisés doivent être parfaitement propres : ils seront plongés pendant quelques heures dans une solution sulfochromique, rincés, goupillonnés avec une solution acide (KH_2PO_4, 30 g; HCl conc., 45 ml; eau, 1 l) puis rincés encore deux fois à l'eau distillée et séchés.

Méthode. — *Variante A :* Permet le dosage de tous les acides aminés, sauf la cystéine, la lysine, l'arginine, l'acide γ-aminobutyrique, l'asparagine et les iminoacides.

A 0,5 ml d'une solution d'acide aminé contenant entre 0,2 et 2 mcg d'azote, on ajoute dans l'ordre, en agitant après chaque réactif, 1 ml de tampon citrate, 0,2 ml de *m*-crésol, 0,05 ml de KCN et 0,3 ml de la solution de ninhydrine, puis on porte très exactement 4 mn au bain-marie, enfin sans refroidir on ajoute 1 ml d'éthanol et l'on agite encore. La lecture est réalisée au photocolorimètre à 570 mμ.

Signalons qu'il y aura lieu de faire deux à trois blancs car ceux-ci sont toujours colorés et présentent des variations de coloration quelquefois assez importantes. Le blanc le moins coloré sera retenu.

Variante B : Pour doser la cystéine, la lysine, l'arginine, l'acide γ-aminobutyrique, l'asparagine et les iminoacides (proline et hydroxyproline).

A 0,1 ml d'une solution d'acide aminé contenant entre 0,5 et 5 mcg d'azote on ajoute en agitant après chaque réactif 0,1 ml de tampon citrate, 0,2 ml de *m*-crésol, 0,1 ml de la solution de ninhydrine; on porte 5 mn au bain-marie puis on ajoute sans refroidir 1,5 ml d'éthanol à 95° et 0,5 ml de tampon phosphate.

Dans le cas de l'arginine, de l'asparagine et de l'acide γ-aminobutyrique on laissera reposer 5 mn à la température du laboratoire avant d'ajouter l'éthanol et le tampon phosphate. La couleur obtenue est lue au photocolorimètre à 450 mμ, pour les iminoacides et à 570 mμ pour les autres acides aminés.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS. — Contrairement à ce que de nombreux auteurs ont pensé, le dosage des acides aminés par la ninhydrine semble beaucoup moins perturbé par l'oxygène ou l'ammoniaque que par les agents réducteurs utilisés pour sensibiliser les méthodes. En effet, le développement de la coloration se fera au hasard et avec des rendements très variables d'un essai à l'autre si les réducteurs utilisés n'offrent pas à la réaction le potentiel requis. Dans les conditions sus-citées aucun des réducteurs précédemment utilisés ($SnCl_2$, $CdCl_2$, $FeSO_4$, acide ascorbique) ne nous a donné satisfaction; seul le KCN déjà utilisé dans la pyridine par Troll et Cannan ([3]), permet l'obtention de résultats très reproductibles; dans certains cas (variante B) il sera néanmoins à proscrire.

Quoi qu'il en soit, la méthode que nous proposons est simple, très sensible et fidèle; elle n'est pas influencée par l'ammoniaque atmosphérique et tolère 50 % d'impuretés dans les échantillons à doser. Les droites obtenues ont toujours la même pente et le pourcentage des essais aberrants est extrêmement faible. Les rendements en coloration varient assez peu avec les acides aminés et lorsque la réaction est terminée la couleur obtenue est stable pendant plusieurs heures à la température du laboratoire et à la lumière : les dosages de grandes séries sont donc réalisés sans difficultés.

Avec la méthode de dosage des acides aminés sur le papier ([6]) nous utilisons cette technique depuis plusieurs mois et nous pensons que nos résultats seront confirmés sans difficultés par d'autres laboratoires.

([1]) S. MOORE et W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.*, 211, 1954, p. 907.
([2]) A. M. SMITH et A. H. AGIZA, *The Analyst*, 76, 1951, p. 623.
([3]) W. TROLL et R. K. CANNAN, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 803.
([4]) R. E. NEUMAMAN et M. A. LOGAN, *J. Biol. Chem.*, 184, 1950, p. 299.
([5]) S. MOORE et W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.*, 211, 1954, p. 893.
([6]) T. STARON, CL. ALLARD et M. M. CHAMBRE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1630.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale I. N. R. A. Versailles*).

VIROLOGIE. — *Examen au microscope électronique des cellules de rein de Cercopithèque infectées* in vitro *par le virus* SV 40. Note de M. **Paul Tournier**, Mme **Nicole Granboulan** et M. **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

Le virus SV 40, agent latent souvent retrouvé dans les cultures de rein de *Macacus Rhesus*, a été étudié dans les cultures de rein de Cercopithèque. Il apparaît avec une extrême abondance dans le noyau, parfois groupé en amas cristallins. La particule virale, sphérique, présente une taille homogène d'un diamètre de 33 mμ, et semble dépourvue de membrane.

Le virus SV 40 (virus simien n° 40) a été décrit par Sweet et Hilleman (1). C'est un virus latent, fréquent dans les cultures de reins de macaques, différent des 39 virus simiens jusqu'alors décrits par le fait qu'il ne manifeste aucun effet cytopathogène, sauf s'il est cultivé sur cellules de rein de *Cercopithecus æthiops sabæus*.

Des cultures de rein de cette espèce simienne ont été infectées par le virus SV 40 (2). Elles étaient maintenues en milieu au lactalbumine de Melnick avec 1 % de sérum de veau. Dans la première série d'expériences, les boîtes furent inoculées avec 1 ml d'une dilution de virus contenant environ 10^3 doses infectieuses 50 % (DI 50 %), et fixées à partir du 7e jour, date à laquelle apparut un effet cytopathogène évident, jusqu'au 11e jour. Les trois séries suivantes reçurent dans les mêmes conditions, 1 ml de virus provenant du premier passage et contenant environ 10^4 DI 50 %. Elles furent soumises à des prélèvements échelonnés depuis 24 h après l'inoculation jusqu'au 7e jour.

Les préparations fixées à l'acide osmique et incluses dans l'Epon ont été examinées, après avoir été colorées 1 h à l'acétate d'uranyle, au microscope Siemens Elmiscope I.

Les expériences répétées trois fois avec l'inoculum le plus important, nous ont permis de faire les observations suivantes :

Aux faibles grossissements, on remarque dès le 2e jour après l'infection des cellules en culture un éclaircissement net d'un certain nombre de noyaux avec margination et densification irrégulière de la chromatine. Le nombre de noyaux présentant un tel aspect augmente avec le temps. A plus fort grossissement on constate dans la plupart de ces noyaux la présence de très nombreuses particules, de petite taille, et de densité moyenne (*fig.* 1). Dans les stades plus avancés leur nombre est parfois si élevé qu'elles peuvent emplir la totalité de l'espace nucléaire (*fig.* 2). Elles mesurent environ 33 mμ de diamètre et sont remarquables par l'homogénéité de leur taille et de leur aspect. Elles ne présentent pas de membranes mais une mince zone externe peu dense et imprécise qui nous semble correspondre à la

capside (*fig.* 3). Dans les noyaux où les particules sont très nombreuses, il n'est pas rare de les voir groupées en amas réguliers et symétriques évoquant une coupe de cristal (*fig.* 3). Ces amas d'aspect cristallin emplissent alors tout le noyau.

Les particules virales apparaissent dans quelques noyaux le 2e jour après l'infection, leur nombre augmente rapidement et le 5e jour de très nombreux noyaux sont infectés. Dans la première série d'expériences (faite avec l'inoculum le plus faible), au 10e jour la presque totalité des noyaux présente un nombre considérable de particules virales qu'on peut voir également à ce stade dans le cytoplasme. Au 11e jour la lyse cellulaire débute.

L'infection des noyaux par le virus SV 40 s'accompagne en dehors de l'apparition des particules de lésions nucléaires et nucléolaires caractéristiques. Les *lésions nucléaires* sont représentées par l'apparition d'amas de grains, très contrastés et à contours irréguliers. Leur taille plus petite (environ 150 Å) et leur densité plus élevée que celles des particules virales permettent de les en distinguer facilement (*fig.* 4).

Les *lésions nucléolaires* nous ont particulièrement frappés par leur netteté et leur fréquence. Elles semblent évoluer parallèlement à l'apparition et à l'augmentation du nombre des particules virales. Dans la masse nucléolaire apparaissent des zones de densité extrêmement élevée, formées d'un très fin réseau de matériel à la fois filamenteux et granulaire (*fig.* 1 et 2). D'autres nucléoles présentent des condensations arrondies, également très denses, et constitués d'un matériel granulo-filamenteux (*fig.* 5 et 6).

Enfin on trouve assez souvent les amas de grains denses, décrits ci-dessus (*fig.* 4), à proximité des nucléoles présentant de telles altérations (*fig.* 5).

Dans les cultures témoins examinées, nous n'avons trouvé ni particules virales ni lésions nucléolaires. Dans les cellules infectées par le virus SV 40 il existe effectivement la vacuolisation du cytoplasme décrite en microscopie optique [1], mais il nous semble que cette lésion ne représente que la conséquence tardive de la présence et du développement des particules virales dans le noyau.

Explication des figures.

Fig. 1 à 6. — Cellules rénales de Cercopithèque
après 10 jours d'infection *in vitro* par le virus SV 40.

Fig. 1. — Portion d'un noyau avec membrane nucléaire (Mn) et nucléoplasme avec de nombreuses particules virales dispersées entre la chromatine. (→) Substance dense apparaissant au sein du nucléole (G × 30 000).

Fig. 2. — Portion d'un noyau dont le nucléoplasme est entièrement remplacé par des myriades de particules virales. (→) Substance dense d'origine probablement nucléolaire. Entre les deux feuillets de la membrane nucléaire quelques virus nettement visibles (G × 30 000).

M. Paul Tournier, M[lle] Nicole Granboulan et M. Wilhelm Bernhard.

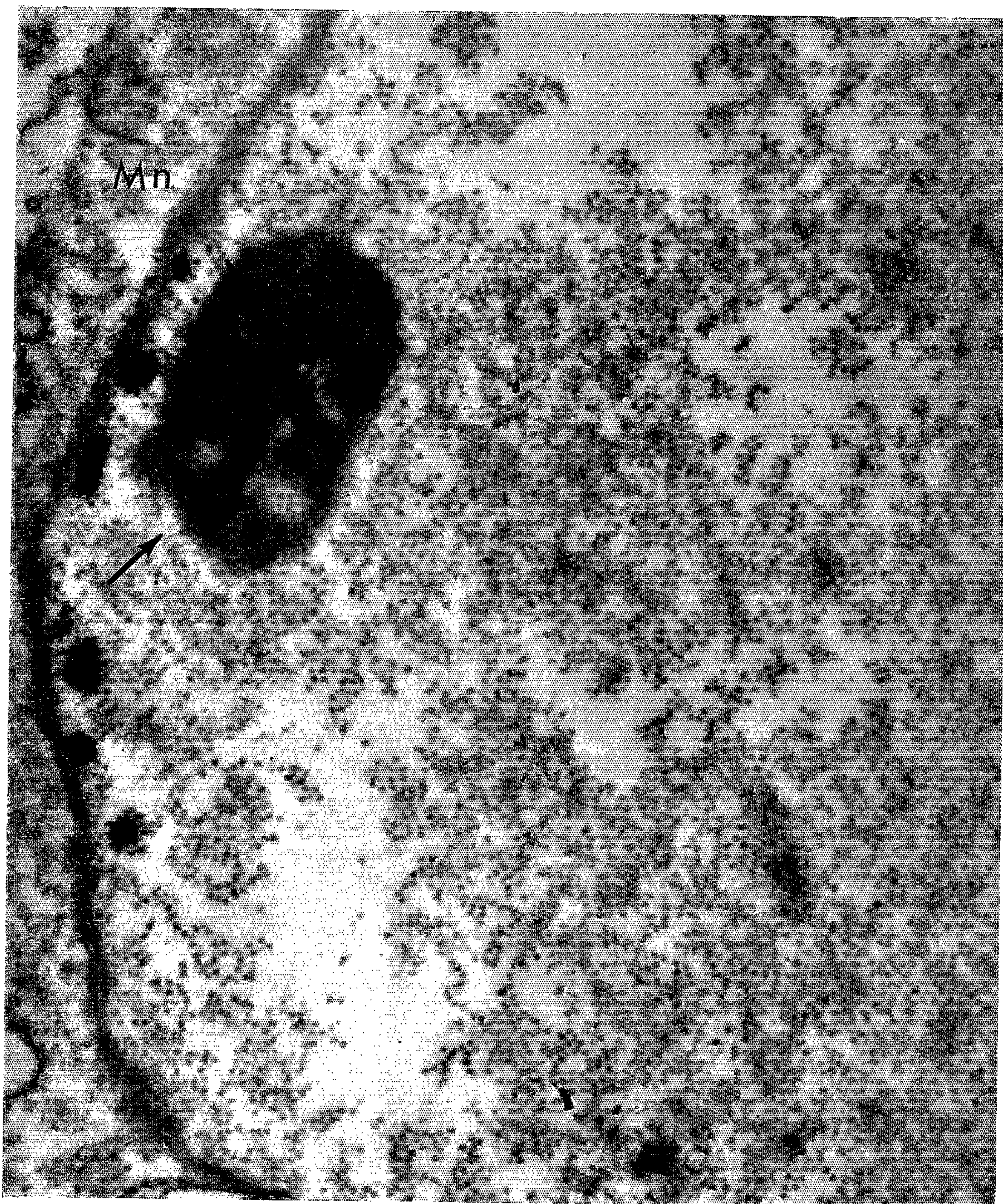


Fig. 1.

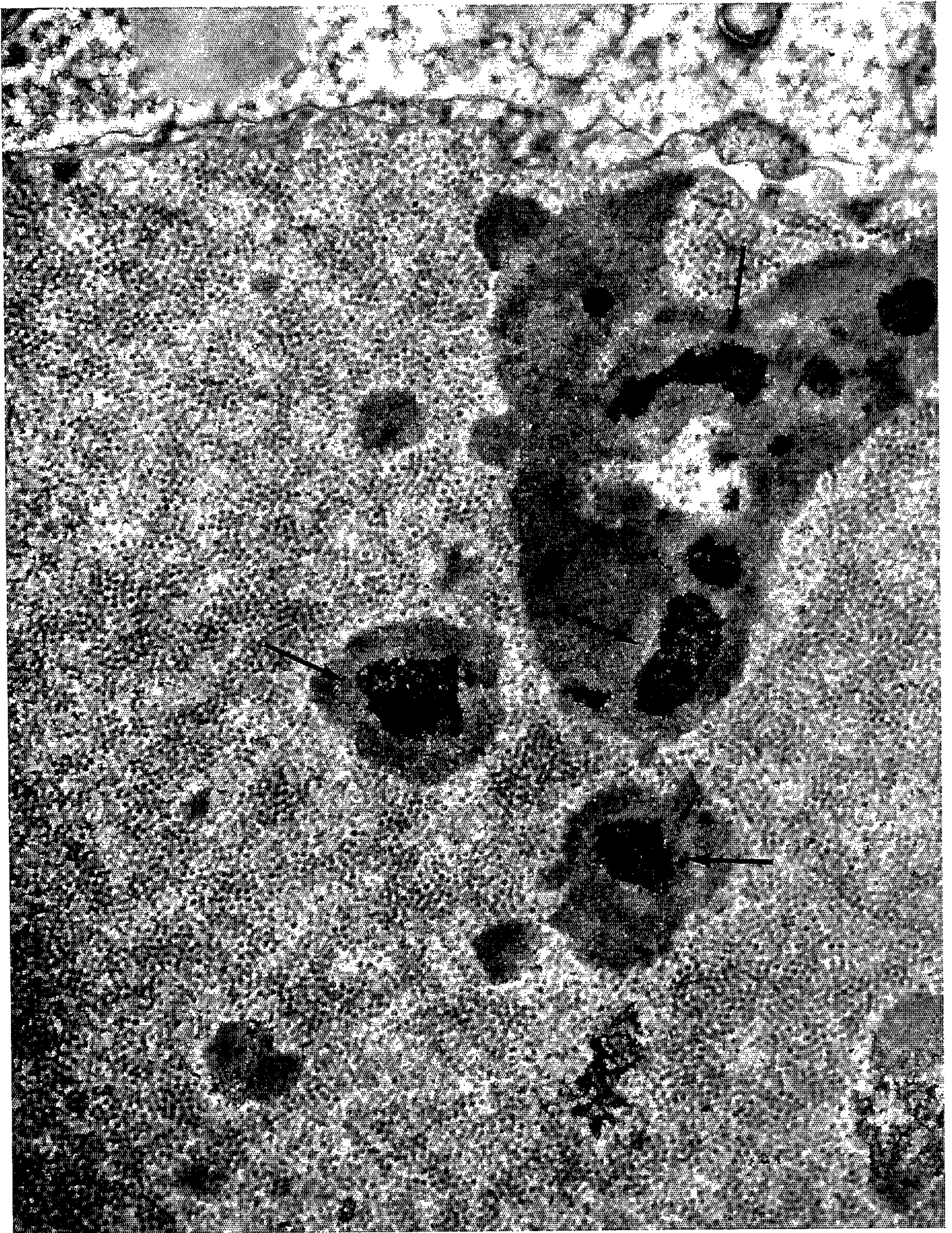


Fig. 2.

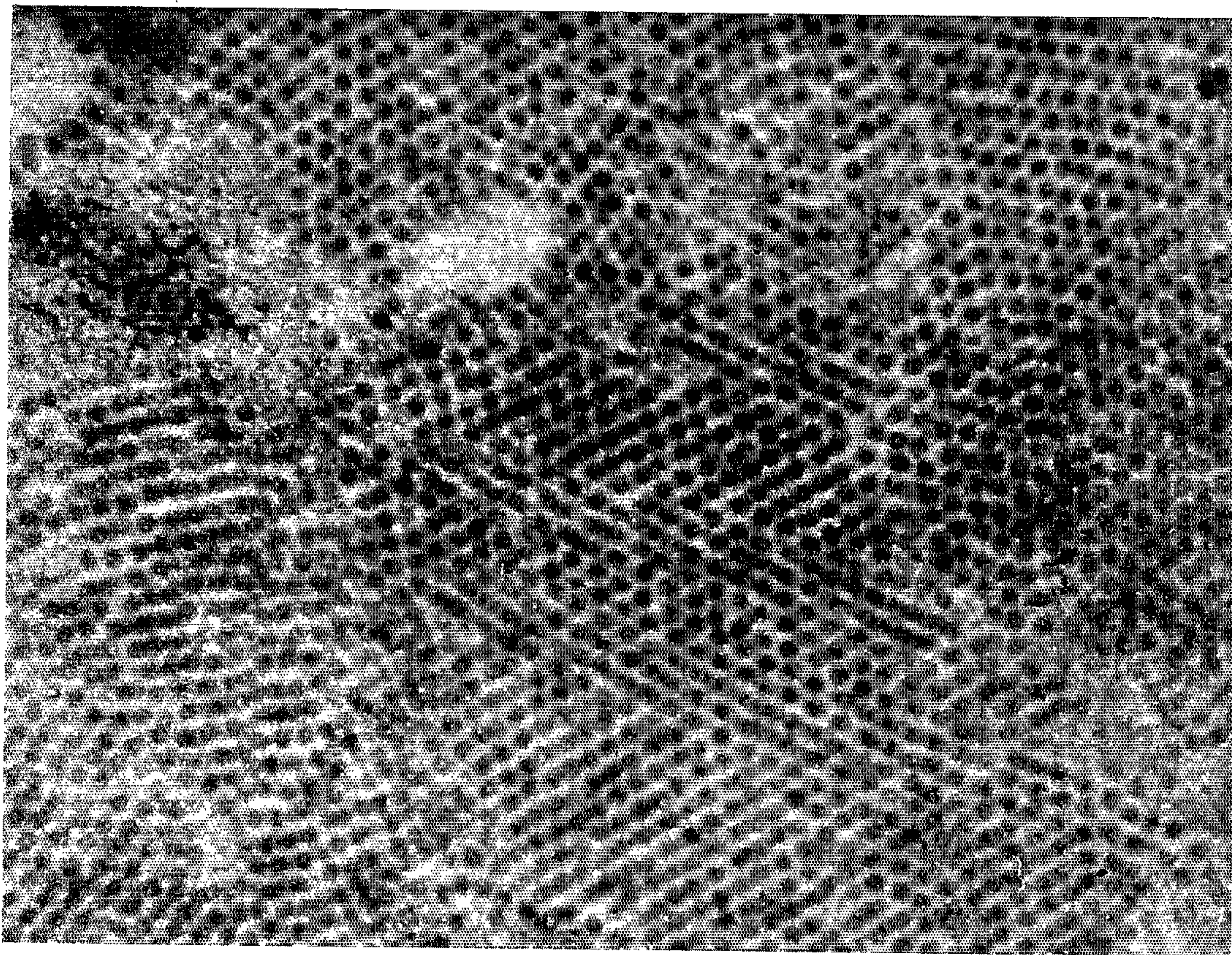


Fig. 3.

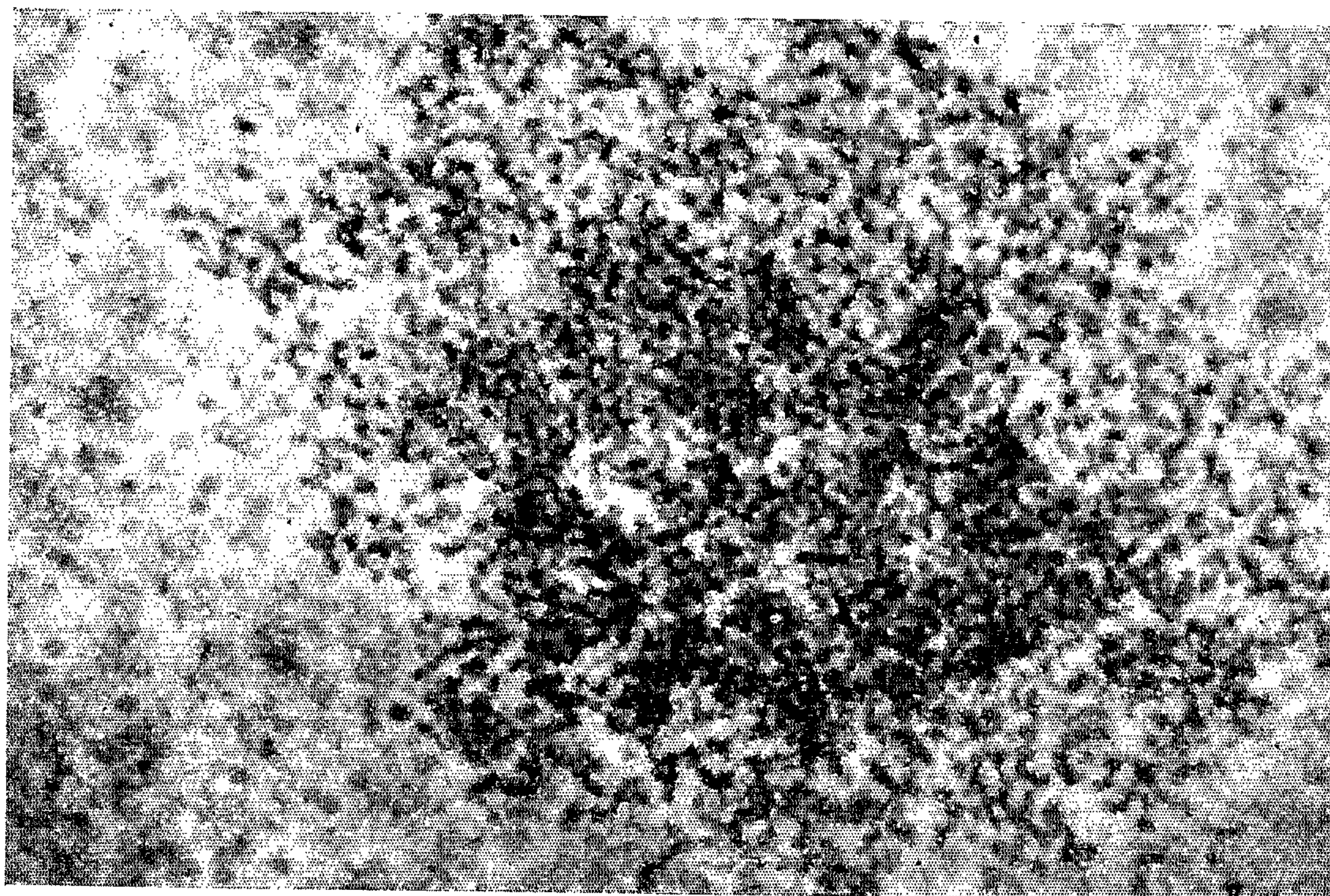


Fig. 4.

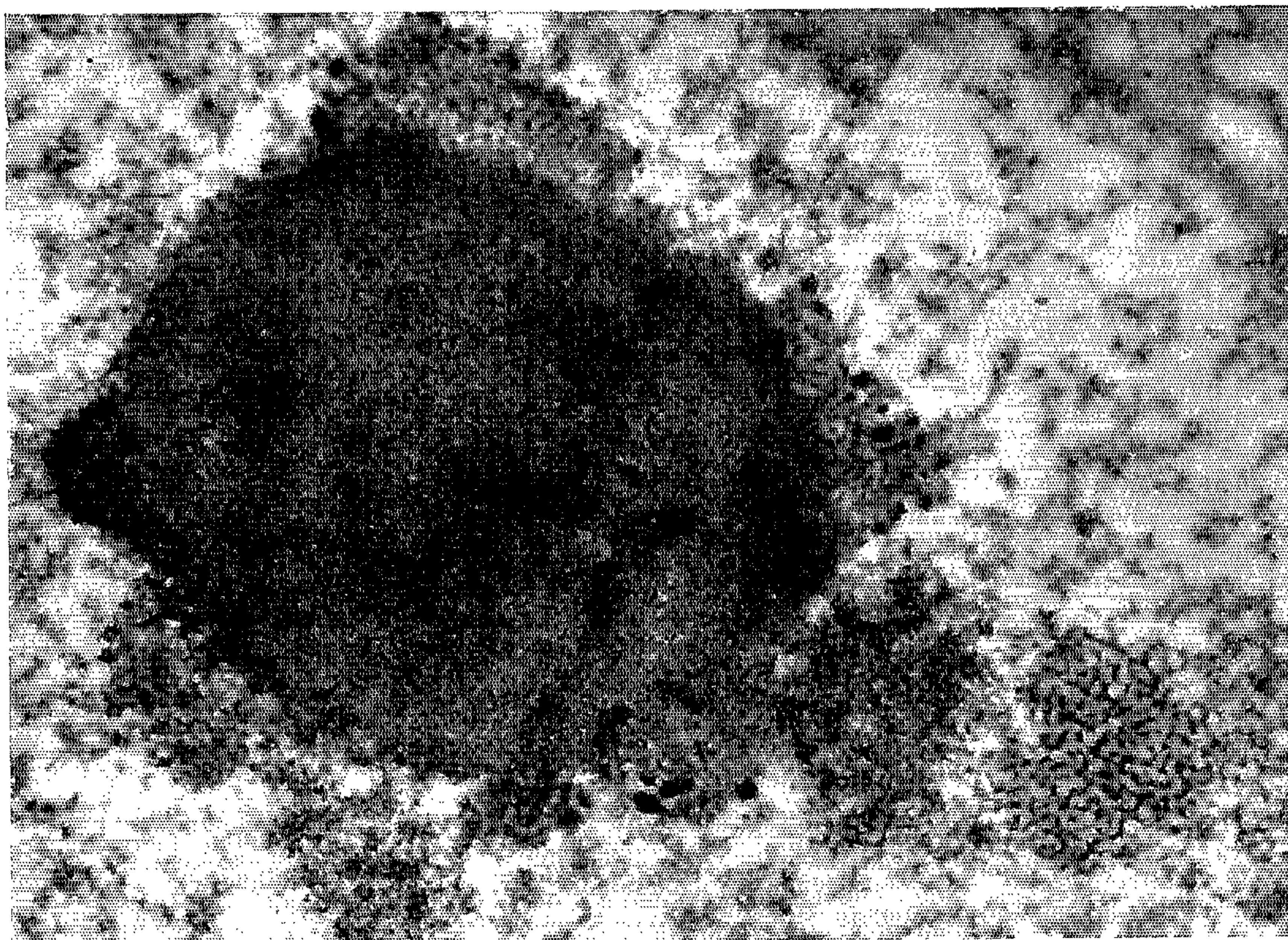


Fig. 5.

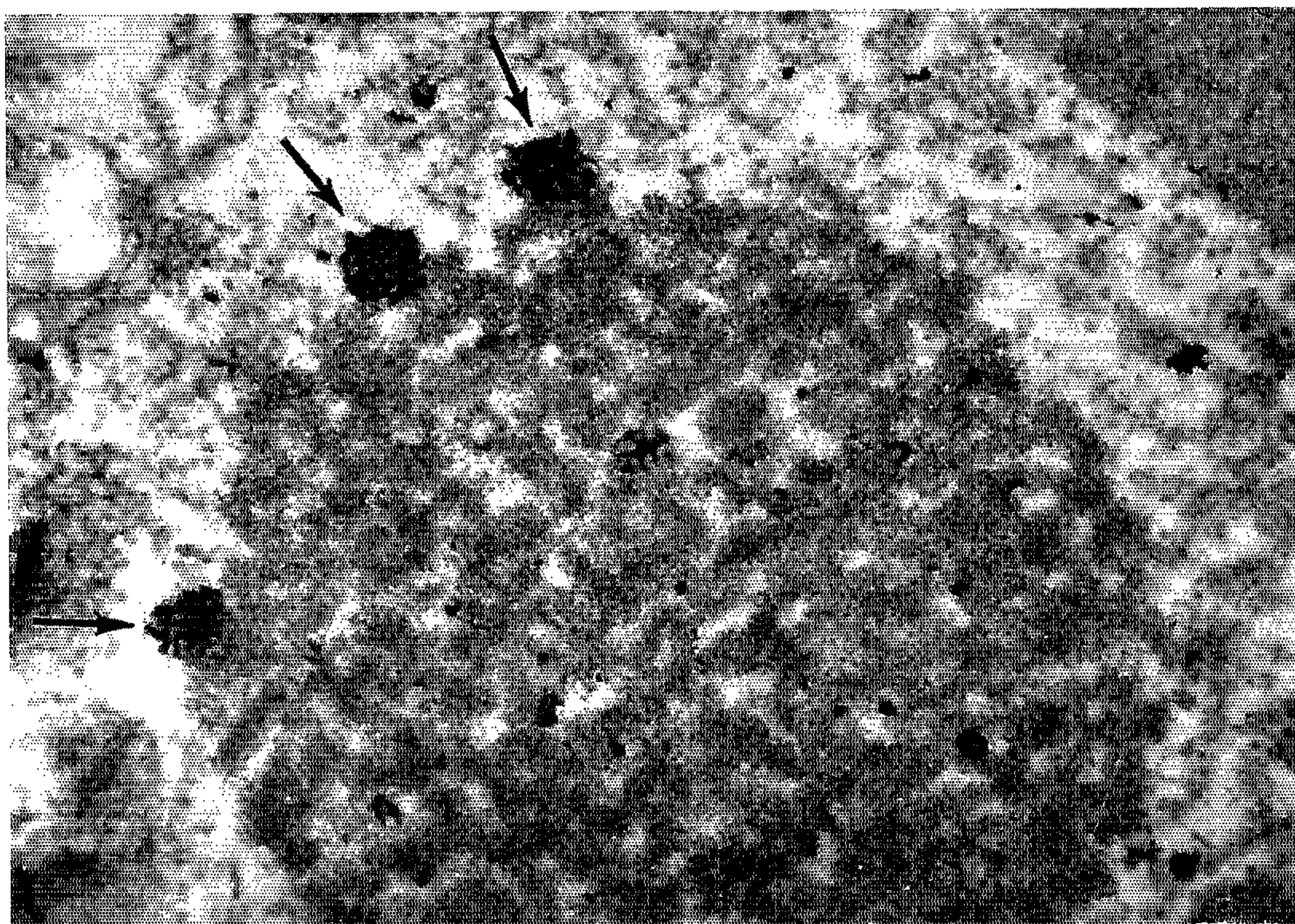


Fig. 6.

Fig. 3. — Particules virales intranucléaires avec arrangement cristallin (G × 50 000).

Fig. 4. — Lésion nucléaire fréquente : amas de granules denses à contours irréguliers d'environ 150 Å de diamètre (G × 60 000).

Fig. 5. — Nucléole homogène d'où se détache une substance granulo-filamenteuse de nature inconnue (G × 30 000).

Fig. 6. — Nucléole d'aspect réticulé. Autre lésion nucléolaire caractéristique de l'infection virale (→) (G × 38 000).

Certains aspects morphologiques de cette infection se rapprochent de lésions décrites à propos d'autres virus : les amas de grains denses du noyau (*fig.* 4) ont été vus dans les cellules infectées par le virus du papillome de Shope (observations non publiées). D'autre part, des condensations nucléolaires comparables à celles des figures 1, 5 et 6 ont été observées dans les cellules infectées par le virus de la varicelle ([3]), du molluscum contagiosum ([4]) et du polyome ([5]).

Enfin, en ce qui concerne leur morphologie, leur localisation et leur groupement, on ne peut manquer d'être frappé par la ressemblance existant entre les particules virales présentes dans les noyaux de cellules de rein de Cercopithèque infectées *in vitro* par le virus SV 40, et le virus du polyome de la souris. Il ne nous semble pas qu'il puisse s'agir du même virus puisque le polyome ne produit pas d'aspect cytopathogène lorsqu'il est mis en présence de cellules de rein de singe.

Cependant, seules des études concernant le pouvoir pathogène, cytopathogène et la constitution antigénique des deux virus pourront fournir la preuve qu'il s'agit bien de deux virus différents.

Ce travail a bénéficié de l'appui financier de la Mutuelle de l'Éducation Nationale.

([1]) B. H. Sweet et M. R. Hilleman, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 105, 1960, p. 420-427.

([2]) M. Chany nous a confié le prototype de cette souche virale, que lui avait adressée M. Hilleman.

([3]) P. Tournier, F. Cathala et W. Bernhard, *Presse Médicale*, 52, 1957, p. 1230-1235.

([4]) R. Dourmashkin et W. Bernhard, *J. Ultrastructure Research*, 3, 1959, p. 11-38.

([5]) W. Bernhard, H. L. Febvre et R. Cramer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 483.

(*Institut de Recherches sur le Cancer,*
Laboratoires de Virologie et de Microscopie électronique, Villejuif, Seine).

IMMUNOLOGIE. — *Propriétés de fragments de molécules d'anticorps antitoxiques (antidiphtériques) obtenus par digestion pepsique du précipité spécifique et réduction.* Note (*) de MM. **Sylvio Iscaki** et **Marcel Raynaud**, présentée par M. Robert Courrier.

La digestion pepsique ménagée d'un précipité spécifique toxine-antitoxine diphtériques de cheval, donne des fragments de molécule dont le principal, séparé par chromatographie sur DEAE-cellulose est floculant et neutralisant. Ce constituant, traité à son tour par la β-mercaptoéthylamine se coupe en fragments monovalents non floculants, non hémagglutinants, mais ayant conservé leur pouvoir de combinaison et de neutralisation.

Nisonoff et ses collaborateurs ([1]), ([2]) ont montré que les fragments d'anticorps de lapin obtenus par digestion pepsique peuvent être transformés par action de la β-mercaptoéthylamine (β-MEA) en fragments univalents non précipitants et inhibiteurs de la précipitation homologue. Ces observations ont permis une interprétation nouvelle des résultats obtenus par Porter ([3]), ([4]) par action de la papaïne sur les mêmes anticorps γ-globuliniques de lapin.

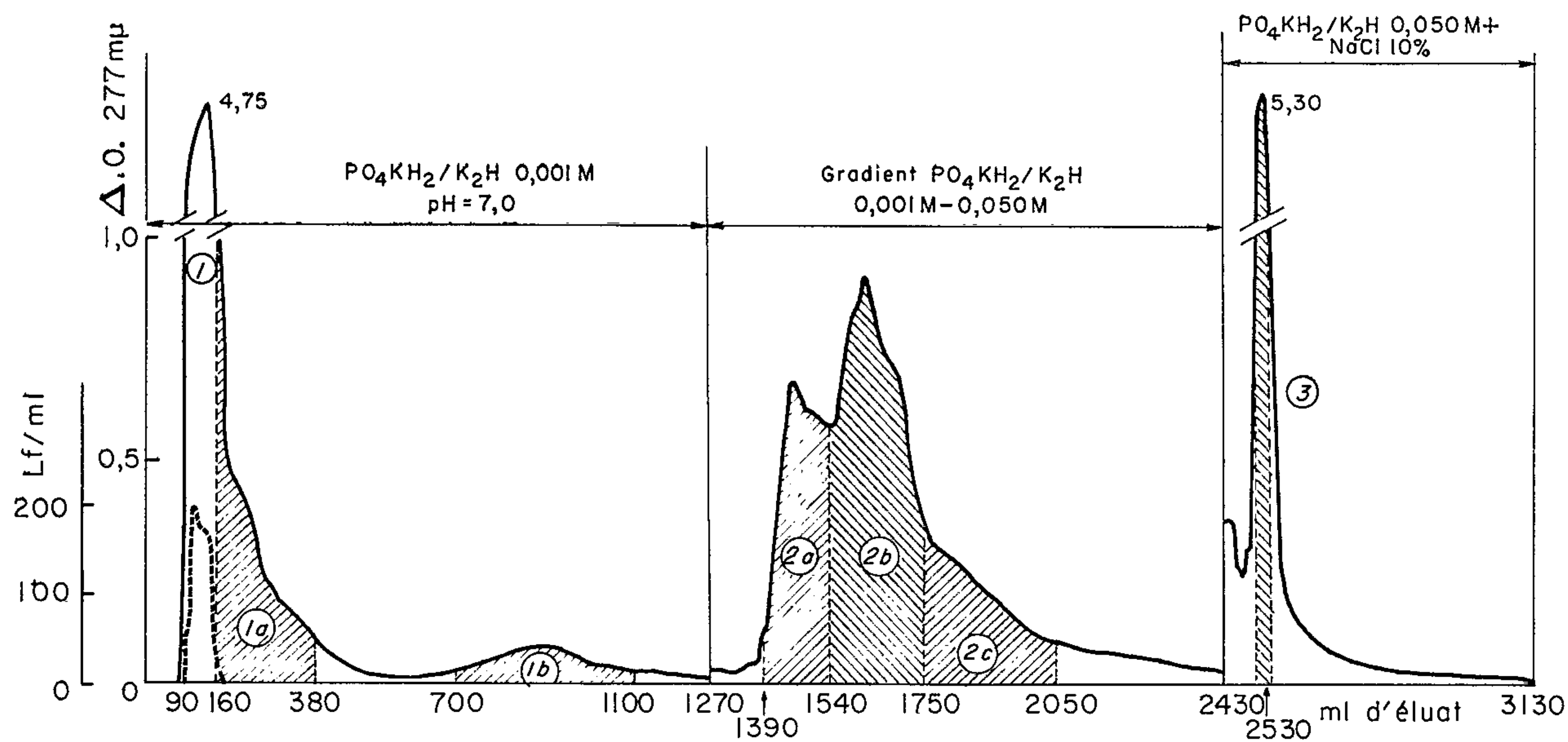
Nous avons trouvé qu'on peut préparer de façon analogue des fragments d'anticorps antitoxiques de cheval. Ces anticorps sont, lorsque l'hyperimmunisation a été suffisamment prolongée des β_2-globulines (synonymes γ_1 ou T-globulines), de constante de sédimentation voisine de 7 unités Svedberg.

Nous avons d'abord préparé des anticorps digérés en soumettant le précipité spécifique toxine-antitoxine à l'action de la pepsine selon une technique analogue à celles qui ont été décrites par Pope ([5]), Sandor ([6]), ([7]) et Yeu ([8]). Après digestion à pH 3,0, neutralisation et élimination de la fraction insoluble à pH 7,0, on obtient une solution contenant divers constituants. Le rendement en anticorps est à ce stade de l'ordre de 50 %. Les différents constituants ont été isolés par chromatographie sur DEAE-cellulose ([9]) (*fig.* 1) et étudiés par ultracentrifugation et immunoélectrophorèse en utilisant pour la détection, d'une part l'antigène (toxine diphtérique pure) d'autre part divers sérums antiglobulines de cheval (tableau I).

Le constituant floculant contenu dans le premier pic contient la plus grande partie des anticorps. Il présente une mobilité à pH 8,2, inférieure à celle des β_2-globulines et légèrement supérieure à celle des γ_2-globulines. L'un d'entre nous ([10]), ([11]) a proposé pour les fragments d'anticorps présentant cette mobilité, la dénomination de constituant β'. Le produit floculant présent dans le premier pic (β'_1) est analogue au fragment obtenu par Nisonoff ([1]), ([2]) par digestion pepsique des γ-globulines de lapin. Il présente une constante de sédimentation égale à 4,5-5,0 unités Svedberg. Il peut être réduit par la β-mercaptoéthylamine à pH 7,0 et à 0° à condition d'utiliser une concentration relativement élevée : 0,100 M. Le produit obtenu après action de la β-MEA a une constante de sédimentation égale à 3,0-3,5 unités Sverdberg. La réduction provoque donc un clivage du fragment floculant β'_1

TABLEAU I.

Fraction.	Constante de sédimentation.	Réaction de précipitation avec l'antigène (toxine diphtérique).	Réaction avec les sérums antiglobulines de cheval. I.	II.	III.
Produit brut de la digestion (β')..	4,5-5,0	++	+	±	+++
Pic (β'_1)	4,5-5,0	+++	0	0	+++
Pic 1 réduit ($\beta'_{1/2}$)	3,0-3,5	0	0	0	+++
Pic 2 ($2a + 2b$)	4,5-5,0	+	+	±	+++
Pic 3	—	0	+	±	+++



Chromatographie sur une colonne de DEAE-cellulose (hauteur de l'adsorbant : 30 cm; diamètre : 2,2 cm).
(DEAE-cellulose : 20 g; cellulose inerte : 10 g).
Quantité d'anticorps digérés bruts placés sur la colonne : 19 500 unités L_f, soit 131 mg d'azote. Le liquide effluent est recueilli par fraction de 10 ml.
En trait plein : D. O. à 277 mμ.
En trait pointillé : Concentration en antitoxine en unités L_f/ml.

en fragments plus petits ($\beta'_{1/2}$). Ces fragments ne sont plus précipitants, ni hémagglutinants (hémagglutination passive), mais ont conservé leur pouvoir de combinaison, car ils inhibent la précipitation ou l'hémagglutination spécifiques homologues.

Ainsi un mélange contenant de la toxine diphtérique (50 unités L_f), des fragments inhibiteurs (quantité correspondant à 50 unités L_f d'anticorps avant réduction) et des anticorps précipitants (50 unités L_f) ne se trouble pas même après plusieurs heures de contact. Si l'on augmente la quantité d'antigène (toxine) dans ce mélange, on constate que la floculation la plus rapide se produit lorsque la quantité totale d'antigène est équivalente à la somme : anticorps précipitants + fragments inhibiteurs, (ici pour 100 unités L_f de toxine). La mesure de l'azote précipité montre que tout l'azote anticorps correspondant aux fragments inhibiteurs est alors coprécipité. Marrack ([12]) a observé dans le cas des fragments papaïniques d'anticorps γ-globuliniques de lapin, une coprécipitabilité partielle seulement et irrégulière. Les fragments inhibiteurs non précipitants ont par ailleurs conservé leur pouvoir neutralisant quantitativement et qualitativement, le rapport de dilution ([11]), ([13]), ([14]) restant inchangé.

Le produit obtenu après réduction a été débarrassé de la β-MEA en excès par dialyse ou par passage sur une résine échangeur d'ions et a été « bloqué » par le parachloromercuribenzoate. Il semble donc peu probable qu'il se soit produit une réagrégation *in vivo* sans que cette éventualité puisse être absolument exclue. Les fragments obtenus par réduction des β_2-antitoxines antidiphtériques paraissent donc bien être des fragments monovalents artificiels ayant perdu leur pouvoir précipitant et leur pouvoir hémagglutinant, mais ayant conservé avec leur pouvoir de combinaison, leur pouvoir neutralisant.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) A. Nisonoff, F. C. Wissler et D. L. Woernley, *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, 1, 1959, p. 318.
(2) A. Nisonoff, F. C. Wissler, L. N. Lipman et D. L. Woernley, *Arch. Biochem. Biophys.*, 89, 1960, p. 230.
(3) R. R. Porter, *Nature*, 182, 1958, p. 670.
(4) R. R. Porter, *Biochem. J.*, 73, 1959, p. 119.
(5) C. S. Pope et M. Healey, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 20, 1939, p. 213.
(6) G. Sandor, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 1187.
(7) G. Sandor, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 1174.
(8) F. Yeu et D. Pavageau, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 240.
(9) H. A. Sober et E. A. Peterson, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 1116.
(10) M. Raynaud in *Mechanisms of Hypersensitivity*, Little, Brown and C°, Boston, 1 vol., 1959, p. 27.
(11) M. Raynaud et E. H. Relyveld, *Ann. Inst. Pasteur.*, 97, 1959, p. 636.
(12) J. R. Marrack, *Incomplete Antibodies, in* M. Heidelberger et O. J. Plescia, *Immunological Approaches to problems in Microbiology*, 1 vol., Rutgers Univ. Press., New Brunswick (N. J.), 1961, p. 43.
(13) A. T. Glenny et M. Barr, *J. Path. Bact.*, 35, 1932, p. 91.
(14) B. Cinader et B. Weitz, *J. Hyg.*, 51, 1953, p. 293.

(*Laboratoire de Biochimie bactérienne et d'Immunochimie Institut Pasteur, Garches, Seine-et-Oise.*)

IMMUNOLOGIE. — *Isolement chromatographique d'une fraction antigénique spécifique de* Candida albicans. Note (*) de MM. **Philippe Tran Van Ky**, **Jean Biguet** et Mlle **Suzanne Andrieu**, présentée par M. René Fabre.

L'application de la chromatographie sur colonne d'amberlite XE 64 au fractionnement des antigènes de *C. albicans* a permis l'isolement dans un état de pureté immunologique d'une fraction spécifique. La préparation relativement aisée de cette fraction facilitera sa purification chimique en vue d'étudier sa composition et ses propriétés allergologiques.

Dans une publication récente, nous avons pu localiser deux antigènes spécifiques (*b* et *d*) de *C. albicans* par rapport à sept espèces de levures étudiées ([1]). Le fractionnement par le sulfate d'ammonium à pH neutre et avec un gradient de concentrations, associé à la chromatographie en tampons continus sur colonne de diéthylaminoéthylcellulose (D.E.A.E.-cellulose) ne nous a conduits jusqu'à présent qu'à l'obtention d'une fraction polyspécifique comprenant quatre déterminants antigéniques dont deux sont spécifiques de *C. albicans*. Il nous a paru digne d'intérêt de compléter ces recherches en mettant en œuvre d'autres méthodes de fractionnement. Les substances perchlorosolubles ([2]) et les précipités phosphotungstiques ([3]), préparés à partir des antigènes bruts, ne contiennent aucun des antigènes spécifiques. Le fractionnement par le sulfate d'ammonium à trois pH différents (pH 4,6, 6 et 7) en utilisant un gradient de concentrations seul ou en combinant le gradient de concentrations avec le gradient de pH n'ont abouti qu'à l'obtention de fractions polyspécifiques. Celles-ci sous-fractionnées par la méthode chromatographique sur colonne de diéthylaminoéthylcellulose réalisée avec un système discontinu de tampon ([4]) ont donné des pics d'élution parfaitement individualisés mais dont aucun ne correspondait à l'isolement d'une fraction spécifique. Après ces échecs, nous avons appliqué la méthode de chromatographie sur les colonnes d'amberlite XE 64 ([5]), ([6]). 500 mg d'antigènes dialysés et lyophilisés dissous dans 20 ml d'une solution de citrate de sodium 0,01 M, pH 3,6, puis dialysés pendant une nuit à 5°C contre ce tampon sont passés sur une colonne d'amberlite XE 64 préparée suivant la technique de Hirs ([7]) et régénérée sous la forme citrate (poids de la résine, 15 g; colonne en verre pyrex de 3 cm de diamètre et de 64 cm de hauteur). L'élution se fait à l'aide du système tampon citrate de sodium-acide citrique dont la concentration varie de façon discontinue de 0,01 à 0,5 M. Des fractions de 4 ml sont recueillies avec un collecteur automatique de fractions. Ces éluats sont mesurés par spectrophotométrie à 278 mμ. Les fractions sont lyophilisées après dialyse contre l'eau distillée.

Résultats. — La courbe d'élution (*fig.* 1) fournit 10 pics chromatographiques : trois (D_1, D_2, D_3) obtenus avec une solution citrate 0,01 M,

pH 3,6; cinq (D_4, D_5, D_6, D_7, D_8) avec une solution citrate 0,25 M, pH 6 et enfin deux (D_9, D_{10}) avec une solution citrate 0,5M, pH 6,1. La révélation immunoélectrophorétique des pics isolés par un antisérum *C. albicans*

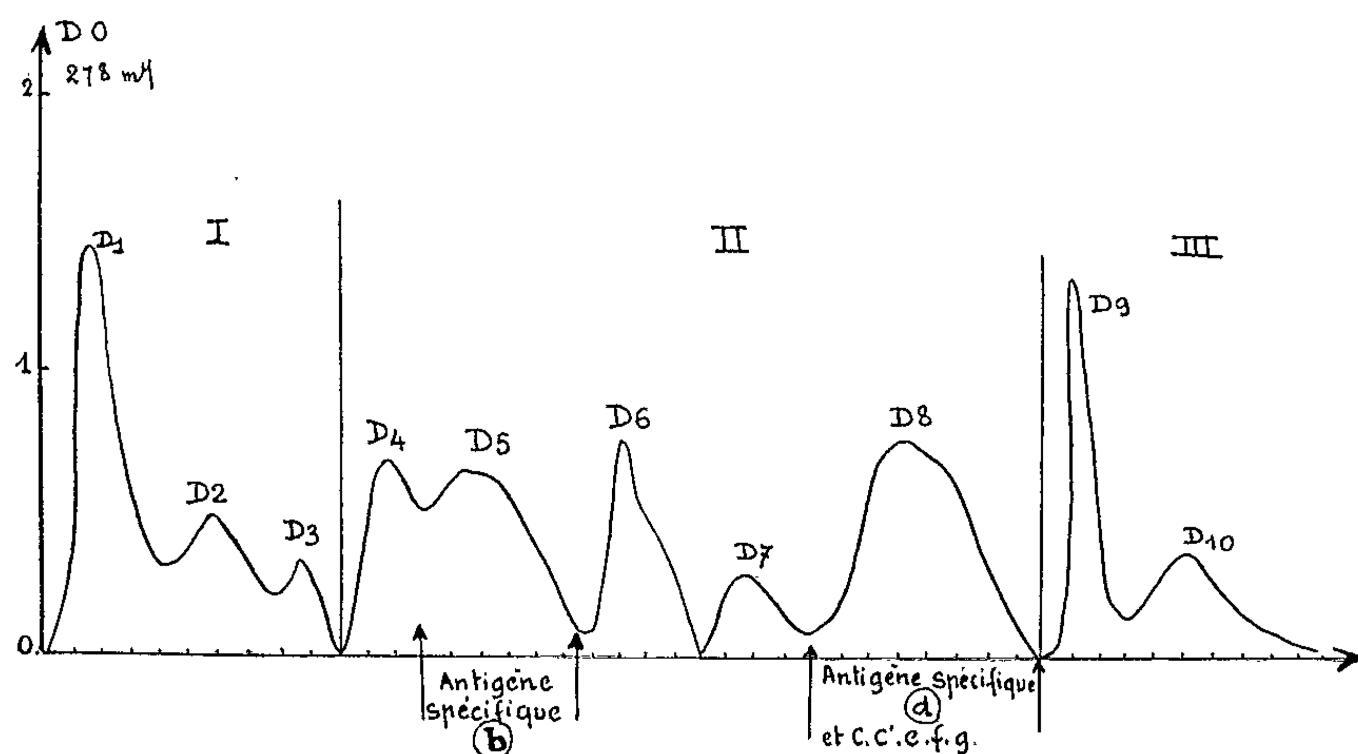


Fig. 1. — Séparation chromatographique sur D.E.A.E.-cellulose de l'antigène *C. albicans*. L'antigène spécifique se localise dans un état de pureté immunologique dans D_5.

nous apprend que D_3 et D_9 exceptés, tous les pics sont immunologiquement actifs et que D_5 et D_8 contiennent chacun une fraction spécifique de *C. albicans*. La comparaison des immunoélectrophorégrammes de ces deux pics avec celui formé par l'antigène complet *C. albicans* localise la fraction spécifique *d* dans D_8 et *b* dans D_5. Le pic D_8 présente peu d'intérêt parce que

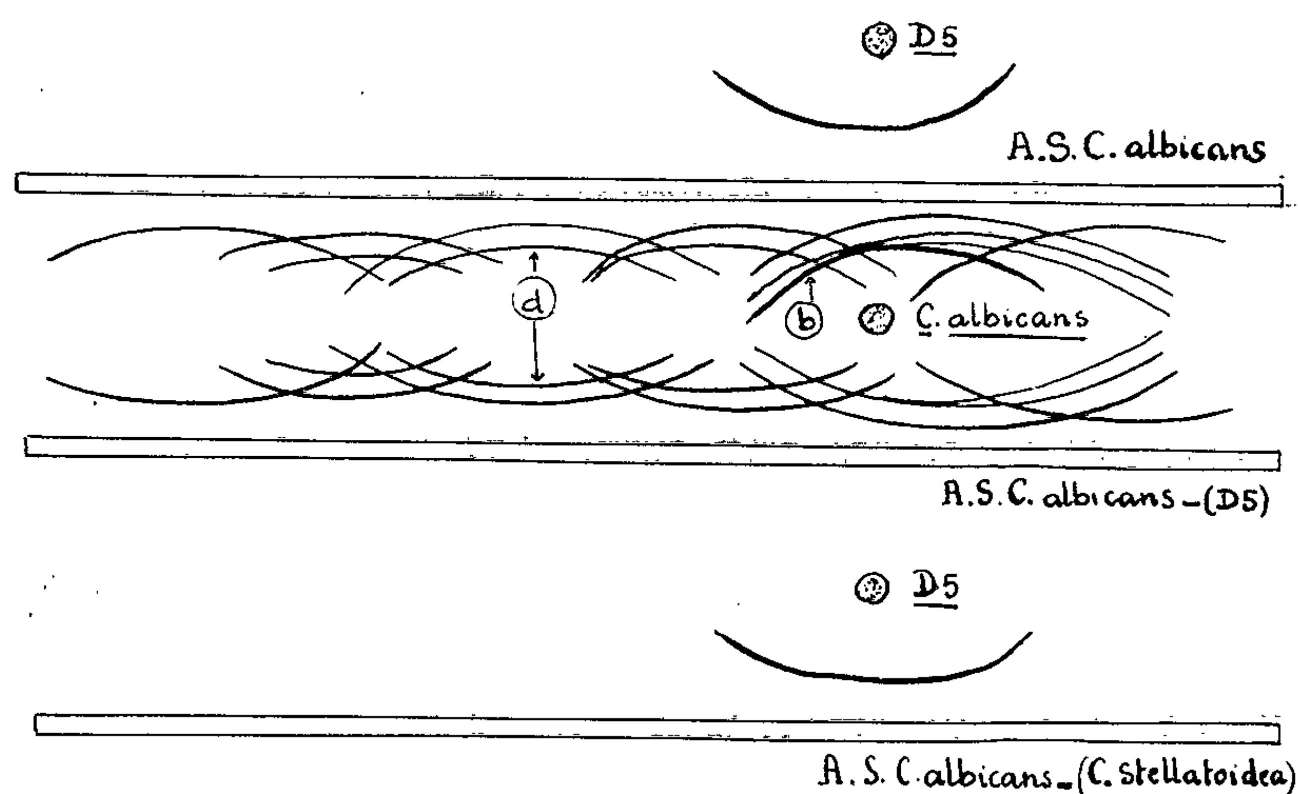


Fig. 2. — Étude immunoélectrophorétique en gélose à pH 8,2.

Un seul arc est révélé quand on dirige contre D_5 l'antisérum *C. albicans*. L'utilisation de l'immunsérum *C. albicans* et du même antisérum épuisé par D_5 montre la disparition de cet arc du diagramme total. Ce même arc reste également présent lorsqu'on lui oppose un antisérum *C. albicans* épuisé par *C. stellatoidea*. Ces trois expériences concourent à démontrer la nature spécifique de l'arc isolé et à lui faire correspondre le composant antigénique spécifique *b* de *C. albicans*.

cinq fractions non spécifiques sont mises en évidence. La fraction *b* est seule à être révélée dans le pic D_5. Les expériences suivantes confirment la nature spécifique de cette fraction : un seul trait de précipitation est révélé en appliquant contre le pic D_5 l'antisérum *C. albicans* épuisé par *C. stellatoidea* (*fig.* 2); aucun trait de précipitation n'apparaît par contre lorsqu'on révèle par des antisérums correspondant aux espèces *C. stellatoidea, C. tropicalis, C. zeylanoides, C. krusei, C. pseudotropicalis* et *C. macedoniensis*. Quand on oppose aux antigènes de *C. albicans* le sérum homologue épuisé par D_5, on constate la disparition de l'arc *b* du diagramme total (*fig.* 2). Le taux d'hexoses de D_5, estimé par la méthode colorimétrique à l'orcinol, s'élève à 9,08 %. Son électrophorégramme en gélose possède une fraction majeure de faible mobilité électrophorétique intensément révélable par la réaction à l'acide periodique-réactif de Schiff et faiblement colorable par le vert de lissamine. L'électrophorèse libre, en frontière ascendante, montre un pic majeur de faible mobilité électrophorétique sur lequel se greffe de chaque côté une fraction mineure.

Conclusions. — L'amberlite XE 64, résine échangeuse de cations faiblement acide et régénérée sous sa forme citrate, a permis l'isolement d'une fraction spécifique de *C. albicans*. Cette fraction étudiée par l'immunoélectrophorèse s'est comportée comme si elle était pure, encore que l'électrophorèse libre en frontière ascendante ait révélé qu'elle était souillée de deux fractions protéiques mineures immunologiquement inactives.

(*) Séance du 30 novembre 1961.

(1) J. Biguet, R. Havez, Tran Van Ky et R. Degaey, *Ann. Inst. Pasteur*, 100, 1961, p. 13.
(2) G. Biserte, *IVe J. Bioch. Franco-Helv. Hispano-Ital.*, Montpellier, 13-16 mai 1957.
(3) R. J. Wingler, *Method of Bioch. Analysis*, 2, 1955, p. 279.
(4) G. Biserte, J. Laturaze et R. Havez, *Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 1673.
(5) K. Schmid. M. B. Mac Nair et A. F. Burgi, *J. Biol. Chem.*, 230, 1959, p. 853.
(6) J. Montreuil, A. Chosson, R. Havez et S. Mullet, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 4, 1960, p. 732.
(7) C. H. W. Hirs, *Method of Enzymology*, I, 1955, Academy Press Inc. Publ., New-York.

(*Laboratoire de Parasitologie de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lille.*)

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1961.

(*Suite et fin.*)

Acta universitatis Upsaliensis, n° 6 : *Nuclear characteristics derived from directional correlation and resonant scattering experiments*, by Zbigniew Grabowski; n° 7 : *Single particle and collective aspects of some odd-A nuclei*, by Tito Suter; n° 8 : *Experimental studies of nuclear Levels and transition probabilities*, by Pilar Reyes-Suter. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 3 fasc. 24 cm.

Introduction to nonlinear differential and integral equations, by Harold T. Davis. Washington, United States Atomic energy commission, 1960; 1 vol. 23 cm.

Muzeul de istorie naturală Grigore Antipa 1831-1961. Bucuresti, Biblioteca centrală universitară; 1 vol. 33,5 cm.

Services et assistance technique offerts par l'Agence internationale de l'Énergie atomique. Vienne, Autriche, 1961; 1 fasc. 21 cm.

Collection universitaire de mathématiques. T. 7 : *Algèbre et analyse. Exercices. Illustration du cours de mathématiques générales*, par Guy Lefort. Paris, Dunod, 1961; 1 vol. 25 cm.

Que sais-je ? *L'étude physique de la terre*, par Charles Maurain. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 17,5 cm.

Muséum national d'histoire naturelle. Tome I, fasc. 2, 1961. *Objets et Mondes.* Paris, au Musée de l'Homme; 1 fasc. 27 cm.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1961.

Tables de constantes et données numériques. 12. *Constantes sélectionnées relatives aux semi-conducteurs*, établi sous la direction de P. Aigrain, M. Balanski, par C. Benoit a la Guillaume, R. Coehlo, O. Garreta, H. Guennoc, C. Sébenne, J. Tavernier. Préface de H. Welker, Oxford, Paris, Londres, New York, Los Angeles, Francfort, Pergamon Press, 1961; 1 vol. 27,5 cm.

Les œuvres complètes d'Archimède suivies des commentaires d'Eutocius d'Ascalon, traduites du grec en français avec une introduction et des notes, par Paul Ver Eecke. Tomes I et II. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard; 2 vol. 27,5 cm.

Traité de systématique bactérienne, Tomes I et II, par André-Romain Prévot. Paris, Dunod, 1961; 2 vol. 25 cm (présenté par M. Pierre Lépine).

Uniwersytet Warszawski Wydzial Geologii. *Biuletyn geologiczny*. Tom I. Poswiecony VI Kongresowi Inqua (cz. 1). Warzawa, Dzial Wydawnictw U. W., 1961; 1 vol. 24,5 cm.

International mathematical Union. *Report of the executive committee to the national adhering organizations*. Covering the period from June 1, 1958 to december 31, 1960; 1 fasc. 21 cm.

Aimé Bonpland. Alexander von Humboldts Begleiter auf der Amerikareise 1799-1804. *Sein Leben und Wirken, besonders nach* 1817 *in Argentinien*, von WILHELM SCHULZ. Extrait de *Akademie der Wissenschaften und der Literatur in Mainz. Abhandlungen der Mathematischnaturwissenschaftlichen Klasse Jahrgang* 1960, *n*r 9. Wiesbaden, Kommission bei Franz Steiner Verlag; 1 fasc. 25 cm.

Lietuvos T. S. R. Mokslu Akademija centrine biblioteka. *Bibliotekininkystė ir Bibliografija*. I. Vilnius, Valstybinė politines ir Mokslines literatūros Leidykla, 1961; 1 vol. 23 cm.

Éphémérides nautiques pour l'an 1962. Ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES spécialement à l'usage des marins. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 27 cm.

Congresso internazionale dell'Automazione. Organizzato dalla Associazione nazionale italiana per l'automazione, Torino 24-26 settembre 1961 sotto gli auspici del Comitato italia 61. *Parte prima*; 1 vol. 30 cm et *Parte seconda*, 1 fasc. 30 cm.

Constitutional Science. Part III : *The cause and Treatment of Rheumatism and Neuralgia*, by YOSHIO OKAHARA. Part. IV : *Causes and Treatment of Hyperpiesia, Hypotension and Cardiac and Renal Diseases*, by YOSHIO OKAHARA. Tokyo, Research Institute of Constitutional Sciences, s. d.; 2 fasc. 26 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 NOVEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL

DÉCÈS.

M. le **Président** informe l'Académie du décès survenu le 17 novembre, à Paris, de M. **Georges Paulet**, Président de l'Association de la Presse de l'Institut qui, pendant de longues années, assista aux séances de l'Académie et en rendit compte avec conscience et compétence.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Arnaud Denjoy** signale la présence de M. **Stefan Bergmann**, Professeur à l'Université de Stanford, Californie, et M. **Pierre-Paul Grassé** celle de M. **Victor Van Straelen**, Directeur honoraire de l'Institut des sciences naturelles de Bruxelles, Fondateur de l'Institut des Parcs nationaux du Congo ex-Belge. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **Bernard Decaux** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de géographie et navigation, par la mort de M. *Donatien Cot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie la *Connaissance des temps ou des mouvements célestes pour l'an* 1962 *à l'usage des astronomes et des navigateurs*, publiée par le Bureau des longitudes.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que le tome 251 (Juillet-Décembre 1960) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

Les volumes suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie.

par M. **Francis Perrin**, un Ouvrage de M. Marc Lefort intitulé : *La libération de l'énergie nucléaire*, dont il a écrit la *Préface*, et qui constitue le tome I de la collection *Applications des sciences nucléaires*, dirigée par l'auteur.

par M. **Joseph Kampé de Fériet**, la réédition de l'Ouvrage de Pierre Duhem : *Recherches sur l'hydrodynamique*, dont il a écrit la *Préface*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Applications des sciences nucléaires. II. *Dangers des radiations atomiques. Éléments de protection*, par Raymond Devoret. Préface de Raymond Latarjet.

2° Id. III. *Les isotopes radioactifs en médecine*, par Michel de Visscher et Christian Beckers. Préface de Maurice Tubiana.

3° Collection de logique mathématique. Série A. XVII. *Fonctions récursives*, par Andrzej Grzegorczyk.

4° *Radio-écho observations of the Aurora in Terre Adelie*, by K. Bullough.

5° *Vorlesungen über Funktionentheorie*, von Alexander Dinghas.

6° Takashi Urayama. *Preliminary note on the stimulative effect of certain specific bacteria upon fruit body formation in* Psilocybe panæoliformis *Murrill. — Studies on fruit body formation of* Psilocybe panæoliformis *Murrill in pure culture. — Das Wuchshormon des Fruchtkörpers von* Agaricus campestris *L* (*Vorläufige Mitteilung*). — *Damage of* Coptotermes formosanus *Shiraki upon fruit bodies of* Agaricus bisporus (*Lange*) *sing. — On the culture tubes for making the spawns of some mushrooms* (Agaricus bisporus, etc.).

7° *Studies on proteins, glycoproteins and mucopolysaccharides in normal human urine*, by Ingemar Berggård. (Thèse, Uppsala.)

8° *The Japan defense Academy*, 1960.

9° Université Ivan Franko (Lvov). E. K. Lazarenko, O. I. Matkovs'kiĭ, O. M. Vinar, V. P. Chachkina, G. M. Gnativ. *Mineralogija viverjenikh kompleksiv zakhidnoï Volinii* (*La minéralogie des complexes éruptifs de la Volinie occidentale*).

10° Id. Erik Aleksandrovitch Lazarenko. *Metasomatitchni outvorennja u voulkanitchnikh porodakh Zakarpattja* (*Formations métasomatiques dans les roches volcaniques dans la région des Carpathes*).

11° Id. Laboratoire de recherches géochimiques. *Problemy geokhimii* (*Problèmes de géochimie*). Tome I.

12° G. M. Popov, I. I. Chafranovs'kiĭ. *Kristalografija.*

13° Grigoriĭ Pavlovitch Kouchta. *Rentgenografija metaliv* (*Analyse spectrale des métaux*).

Il signale également un fascicule multicopié :

14° *Un grand opticien normand. Alexandre Durand*, 1869-1954, par M. Alain Desfours.

PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de physique végétale du Muséum national d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Charles Sadron* obtient 42 suffrages, contre 3 à M. *André Bernanose*; il y a 7 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *André Bernanose* obtient 45 suffrages; il y a 7 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **Charles Sadron**.
En seconde ligne.............. M. **André Bernanose**.

M. **Antoine Lacassagne** est désigné pour représenter l'Académie au Xe **Congrès international de Radiologie**, qui se tiendra à Montréal, Canada du 26 août au 1er septembre 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MINÉRALOGIE. — *Mécanisme de la dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de* CO_2 *à* 200°C. Note (*) de Mme **Martine Lagache**, MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**.

Analyse des résultats des expériences de dissolution des feldspaths alcalins ayant fait l'objet d'une Note précédente [1]. La vitesse de dissolution n'est pas réglée par la formation à la surface des cristaux d'une couche superficielle désorganisée. Elle est régie par l'interaction des cristaux, qu'on peut toujours considérer comme « neufs », avec les produits en solution. De nouvelles expériences confirment cette interprétation.

Dans une Note récente [1] nous avons décrit quelques expériences de dissolution dans l'eau des feldspaths alcalins à 200°C, avec ou sans pression de CO_2. Les alcalins, la silice et l'alumine n'apparaissent pas en solution dans les proportions existant dans les cristaux. Chaque élément présente un comportement qui lui est propre. Les concentrations dans la solution dépendent de la durée de contact t des cristaux avec l'eau et du rapport s de leur surface au volume de la solution, ces deux variables interviennent par l'intermédiaire de leur produit ts.

Nous nous proposons d'examiner ici quel est le mécanisme de la dissolution.

Supposons que l'essentiel du phénomène dépende de la formation à la surface des cristaux d'une couche désorganisée due au départ des alcalins, de l'alumine et de la silice, conformément à l'hypothèse émise par C. W. Correns et W. Von Engelhardt (1938) [2] dans leurs premières études sur l'altération des feldspaths potassiques. L'importance de cette altération superficielle pourra se mesurer par les quantités d'alumine, de silice et d'alcalins perdues par les cristaux par unité de surface : soient c_1/s, c_2/s et c_3/s.

L'épaisseur de la couche sera une certaine fonction de $[c_1/s,\ c_2/s,\ c_3/s]$ et dans notre hypothèse la vitesse de dissolution de chaque élément par centimètre carré de cristal s'exprimera par un jeu de trois équations telles que

$$\frac{1}{s}\frac{dc_1}{dt} = f_1\left[\frac{c_1}{s}, \frac{c_2}{s}, \frac{c_3}{s}\right].$$

L'intégration de ce système pour les conditions initiales $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ pour $t = 0$, conduit à une solution de la forme

$$c_1 = s\varphi_1(t), \qquad c_2 = s\varphi_2(t), \qquad c_3 = s\varphi_3(t).$$

Dans ce calcul nous considérons s comme constante. En effet dans tous nos essais la quantité de produit passée en solution est très petite vis-à-vis de la quantité de feldspath initialement présente.

On voit que cette hypothèse conduit à une loi de dissolution dans laquelle les concentrations sont proportionnelles à s, ce qui est contredit par l'expérience.

Supposons au contraire que la cinétique de la réaction soit sous la dépendance de l'accumulation des alcalins de la silice et de l'alumine dans la

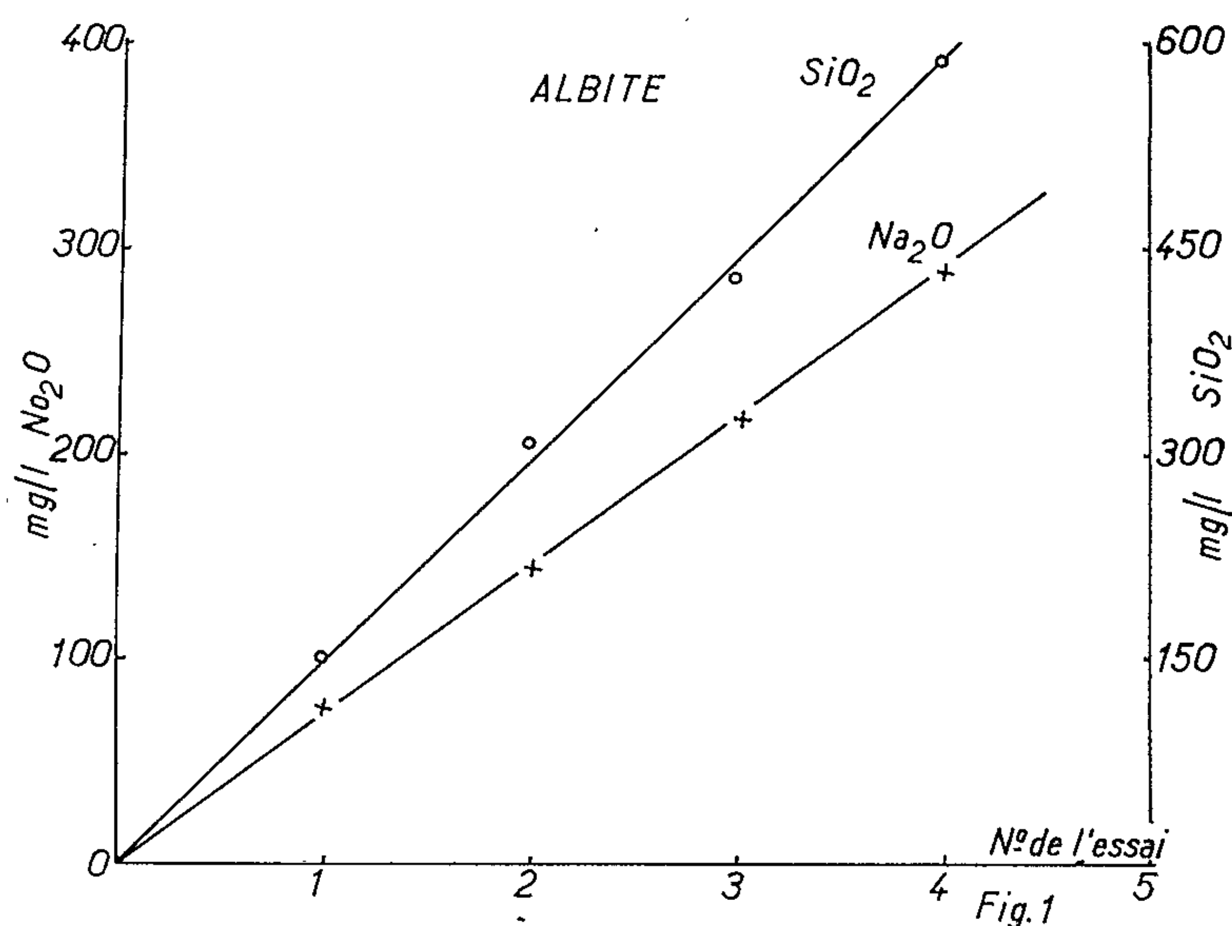


Fig. 1

solution et que l'état de la surface du cristal n'intervienne pas. Cette hypothèse s'exprime par un jeu de trois équations telles que

$$\frac{1}{s}\frac{dc_1}{dt}=f'_1(c_1, c_2, c_3).$$

dont l'intégration conduit à la solution

$$c_1=\varphi'_1(st),\qquad c_2=\varphi'_2(st),\qquad c_3=\varphi'_3(st).$$

Dans cette hypothèse, s et t interviennent par leur produit conformément à l'expérience. Cet accord peut être considéré comme une indication favorable au mécanisme envisagé que nous allons chercher à démontrer par des expériences plus directes.

Nous avons fait porter nos mesures sur la dissolution des alcalins et de la silice.

Une première conséquence à tirer du mécanisme envisagé est la suivante : un cristal ayant subi une certaine dissolution doit se comporter, dans une nouvelle attaque, comme un cristal « neuf ».

Pour vérifier cette conclusion, nous avons placé, dans un de nos autoclaves, 500 mg d'albite, de surface spécifique 1 200 cm²/g (diamètre moyen : 22 μ) au contact de 30 ml d'eau distillée. Le volume libre a été rempli de CO_2 à une pression de 5 bars. Après fermeture de l'autoclave, l'ensemble a été chauffé à 200°C pendant 3 jours. Au bout de ce temps, les cristaux ont été séparés de la solution dans laquelle on a dosé le sodium et la silice; puis 30 ml d'eau distillée ont été remis au contact de ces cristaux et l'expérience a été renouvelée quatre fois. La figure 1 montre, en fonction du numéro de l'essai, les quantités totales de sodium et de silice perdues par l'albite. On voit qu'il ne se produit aucun ralentissement dans la vitesse

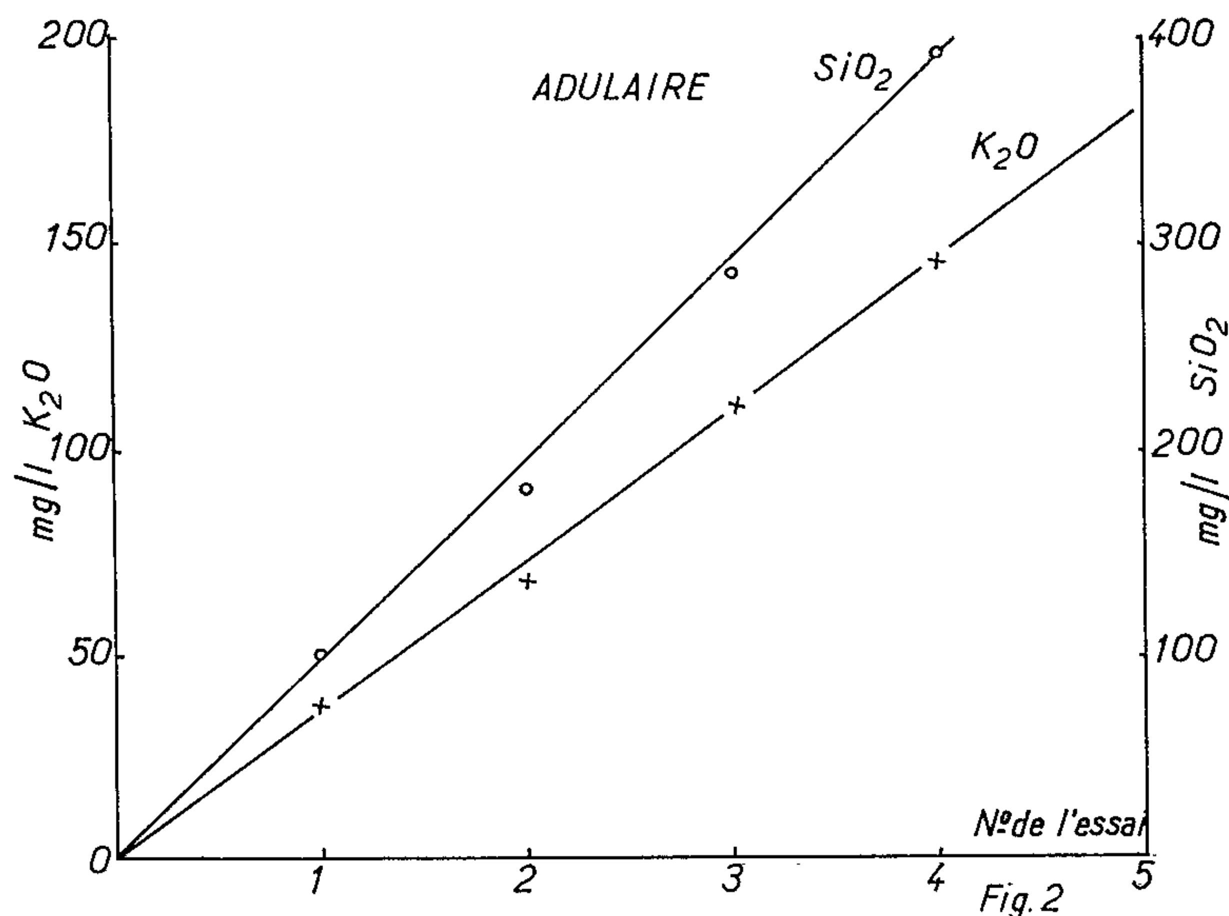


Fig. 2

de dissolution, au fil des essais. La même expérience réalisée avec 200 mg d'adulaire de surface spécifique 1 000 cm²/g (diamètre moyen : 19 μ) et des durées de 3 jours conduit à des résultats identiques (*fig.* 2).

Du mécanisme envisagé peut être tirée une seconde conséquence : un cristal « neuf » placé dans une « solution » d'albite ou d'adulaire, doit subir une dissolution plus lente que s'il était placé dans l'eau pure, et sa vitesse de dissolution peut être prévue par les courbes données dans notre précédente Note.

Par « solution » d'albite ou d'adulaire, nous entendons des solutions de ces feldspaths obtenues dans les conditions habituelles d'expérience et pouvant être caractérisées par un coefficient *ts*.

Ces expériences ont été faites tant avec l'albite qu'avec l'adulaire.

30 ml d'une « solution d'albite » contenant 69 mg de Na_2O/l et correspondant à $ts = 50$ (*t* jours, *s* cm² par millilitre de solution), ont été mis en contact, pendant 3 jours, avec 200 mg d'albite « neuve » de surface spécifique 2 000 cm²/g (diamètre moyen : 11 μ).

De même 30 ml d'une « solution d'adulaire » contenant 54 mg/l de Na_2O+K_2O correspondant à un coefficient $ts = 40$ ont été mis en contact, pendant 4 jours, avec 200 mg d'adulaire « neuf » de surface spécifique 2 000 cm²/g (diamètre moyen : 11 μ).

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats des dosages effectués sur ces solutions :

— dans la première colonne on peut lire la concentration en Na_2O ou K_2O dans la solution initiale;

— dans la seconde colonne, la concentration finale de la solution prévue par la courbe, selon notre hypothèse;

— dans la troisième colonne, la concentration de la solution mesurée expérimentalement;

— dans la quatrième colonne, la concentration de la solution prévue par la courbe dans une hypothèse où la « solution » de feldspath aurait agi comme l'eau pure.

	Milligrammes par litre d'alcalins			
	dans la « solution » de feldspath au départ.	prévus selon la courbe.	dosés expérimentalement.	prévus si « solution » = eau.
Albite Na_2O.....	69	98	88	129
Adulaire K_2O...	54	82	84	119

L'accord entre les valeurs trouvées expérimentalement et les valeurs prévues par la courbe, dans notre hypothèse est satisfaisant dans le cas de l'adulaire, un peu moins net dans le cas de l'albite; cependant le chiffre expérimental se rapproche plus de la valeur attendue que de celle correspondant à une action de la « solution » identique à celle de l'eau pure.

La silice passe de 148 à 182 mg/l pour l'albite, de 81 à 88 mg/l pour l'adulaire. Ce faible accroissement ainsi que les résultats précédents sont deux confirmations à notre hypothèse selon laquelle la concentration de la solution en produits dissous, joue le rôle de frein dans la dissolution des feldspaths.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) Mme M. Lagache, J. Wyart et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2019.

(2) C. W. Correns et W. von Engelhardt, *Chemie der Erde*, 12, 1938, p. 1-22.

GÉOLOGIE. — *La technique cinématographique au service des sciences de la terre : un film géologique sur la genèse des Alpes françaises.* Note (*) de M. **Léon Moret** (¹).

Une première tentative pour retracer à l'aide d'un film l'histoire d'une chaîne de montagnes, comme les Alpes françaises, avait été effectuée sous ma direction lors de l'exposition internationale de 1937, pour le *Palais de la Découverte.*

Présenté à l'Académie des Sciences le 4 avril 1938 par M. Ch. Jacob, ce film exécuté à l'*Institut de Cinématographie scientifique* à l'aide de maquettes de plastilines colorées, progressivement complétées et déformées, était déjà très intéressant, mais n'a pu donner tous les résultats attendus. A chaque déformation une vue était prise et plusieurs milliers d'images ont été ainsi fixées réalisant une pellicule d'une centaine de mètres de longueur qui retraçait en 5 mn environ une histoire vieille de près de 600 millions d'années. C'est dire que bien des épisodes de cette histoire étaient partiellement ou même totalement escamotés.

Il n'en est plus de même aujourd'hui. En effet, et sur l'initiative du *Service du Film de la Recherche Scientifique,* pour la première fois la technique des dessins animés colorés (la meilleure en pareil cas) a pu être utilisée pour exprimer correctement la naissance tumultueuse des Alpes françaises, et cela grâce à une suite de coupes géologiques transversales, véritables jalons, en montrant les stades essentiels depuis les temps primaires jusqu'à l'époque actuelle et ne laissant subsister entre eux aucune inconnue. Ceci fait, le problème technique consistait à intercaler entre ces jalons un nombre suffisant de dessins pour rétablir la continuité des phénomènes, en se soumettant aux méthodes appropriées des dessins animés.

Sous tous les rapports, la synthèse ainsi réalisée peut être considérée comme une nouvelle version, très améliorée, du film de 1937, puisqu'elle tient compte des recherches effectuées par les géologues alpins au cours de ces dernières années, qu'elle comporte aussi une durée de projection de 23 mn au lieu de 5 et une bien plus grande netteté des images.

Hâtons-nous également de préciser que, tout en simplifiant volontairement et même en schématisant le drame alpin pour rester pédagogique, ce film est aussi un document qui peut stimuler la recherche puisque, pour exprimer le développement du scénario, il a fallu obligatoirement envisager des hypothèses, parfois audacieuses, et prendre des décisions graphiques destinées à permettre la reconstitution et l'enchaînement de phénomènes géologiques d'une grande complexité tout en les accordant avec les techniques cinématographiques.

Il va sans dire que la région à choisir pour retracer cette histoire devait comporter toutes les zones alpines, des Chaînes subalpines aux Schistes lustrés, ainsi que leurs traits structuraux les plus remarquables, en particulier les grandes nappes de charriages si caractéristiques des Alpes occidentales.

Un secteur était tentant, celui des massifs centraux du Mont-Blanc — Aiguilles Rouges, avec leurs enveloppes mésozoïques entraînées vers l'Ouest par les puissantes nappes préalpines du Chablais. Toutefois, outre que ces nappes y sont coupées de leurs racines, la zone pennique métamorphique y affronte de si près ces massifs centraux qu'elle recouvre certaines zones internes fort intéressantes, très largement développées vers le Sud, et dont l'étude a été un trait de lumière pour la compréhension de la structure des Alpes françaises.

Aussi, nulle autre région plus que la transversale Gap, Briançon, Château-Queyras, passant au droit du massif du Pelvoux, ne se prêtait à nos desseins, ayant donné lieu depuis quelques années à de nombreux travaux qui en font un des secteurs alpins les mieux connus actuellement, dans lequel sont visibles ces zones peu métamorphiques dites subbriançonnaise et briançonnaise, cachées plus au Nord par la zone des Schistes lustrés, et qui se sont déversées sur l'avant-pays pour donner les classiques nappes de charriage de l'Embrunais-Ubaye, ici encore reliées à leurs racines.

Utilisant plus de 60 jalons originaux tracés perpendiculairement à la direction générale des diverses zones constitutives de la chaîne, il a été possible de dessiner et d'animer le scénario dans d'excellentes conditions, puisque, ainsi que je l'ai dit, aucune inconnue ne subsistait entre ces jalons destinés à être reliés par de nombreux dessins intermédiaires.

On assiste ainsi, grâce au déroulement de la suite des dessins ainsi établie, à l'évolution et aux transformations lentes, mais progressives, de la structure et de l'aspect de la région étudiée au cours des âges géologiques et sous l'action des quatre grands facteurs de toute orogenèse : sédimentation, métamorphisme, plissement, érosion. Les stades les plus caractéristiques de cette évolution sont présentés par des coupes géologiques inscrites sur la face sud de blocs-diagrammes à trois dimensions destinés à faire saisir les rapports de l'infrastructure avec la surface.

L'un de ces blocs (celui représentant l'état actuel de la région choisie), encastré dans la carte structurale des Alpes projetée au début du film, se surélèvera, mettant ainsi en évidence la tectonique profonde actuelle de cette région, celle à laquelle le film doit finalement aboutir.

Enfin, les données les plus récentes de la géochronologie ont été utilisées pour répartir les durées absolues des divers épisodes représentés par le film, sauf toutefois pour la crise orogénique des plissements alpins du Tertiaire, relativement rapide, dont on a systématiquement allongé le déroulement pour en faciliter la visibilité.

Ainsi construit, le film montre la succession des grandes phases suivantes :

I. Formation du vieux socle cristallin (ici le Pelvoux) antécarbonifère, affecté par les mouvements hercyniens, suivie de la phase de pénéplénation anté-houillère.

II. C'est sur ce socle, qui deviendra le « berceau des Alpes » bien avant d'en être l'épine dorsale, que, vers la fin de l'ère primaire s'effectuera, dans les bas-fonds, la sédimentation continentale du Houiller (Westphalien et Stéphanien), premier terrain alpin non métamorphique, fossilifère et anthraciteux, et que les ultimes plissements hercyniens vont incorporer au socle ancien dans les zones externes.

III. A partir de ce moment, le climat se modifie; d'humide et chaud, il devient sec et désertique (grès rouges fossilifères d'Allevard, verrucano et éruptions volcaniques en Briançonnais) : c'est l'époque permienne qui marque la fin de l'ère primaire et, localement, des plissements hercyniens suivis d'une phase de dénudation antétriasique.

Au début du Secondaire, le régime désertique va se continuer pendant tout le Trias inférieur, très quartziteux en Briançonnais.

IV. Puis, par suite d'un enfoncement général de la région, commence à se dessiner la grande fosse de sédimentation dans laquelle la mer, bordée de vastes lagunes où se déposeront sédiments salifères et gypseux, fera son apparition au Trias moyen (mer de faciès germanique avec coulées spilitiques à l'Ouest, séparée de la mer alpine proprement dite, riche en faciès calcaires, par les hauts-fonds vindéliciens situés sur l'emplacement du futur Pelvoux) et dont le domaine va s'étendre à l'ensemble de la chaîne.

V. Ainsi prend naissance, dès le Jurassique inférieur (Lias) le géosynclinal alpin, immense dépression marine dans laquelle vont s'accumuler pendant l'ère secondaire et se répartir au gré des conditions de milieu, les sédiments schisteux ou calcaires si variés qui deviendront, associés aux sédiments triasiques, les roches de l'importante couverture mésozoïque de nos montagnes alpines.

VI. Ce géosynclinal alpin va, de très bonne heure, être accidenté par un énorme repli anticlinal (ici de direction Nord-Sud) dans sa moitié occidentale (celle que représente le film), repli désigné sous le nom de géanticlinal briançonnais et déterminant sur son versant ouest une avant-fosse, tandis que la grande fosse alpine (dont on ne verra qu'une faible partie sur l'écran), s'étendra au large du versant est.

Ce géanticlinal va jouer un très grand rôle dans la répartition de la sédimentation mésozoïque : en effet, complètement émergé et en proie à l'érosion karstique au Trias, il s'immergera progressivement au cours du Jurassique et du Crétacé, jouant alors en haut-fond pélagique balayé par les courants. Sa sédimentation réduite et lacuneuse s'opposera nettement à celle de la zone subbriançonnaise, zone dynamique et instable, coupée de cordillères localement ou temporairement émergées, et de la zone piémontaise où les sédiments sont épais, détritiques et monotones.

Vers la fin du Secondaire, l'activité tectonique commence à se manifester : plissements anténummulitiques au Nord du secteur qu'intéresse le film, jeu des cordillères subbriançonnaises, apparition de rides tectoniquement actives sur le géanticlinal briançonnais, plissements antésénoniens dans les zones les plus externes qui deviendront les régions subalpines.

VII. Que se passait-il plus à l'Est, pendant le même espace de temps, dans la grande fosse alpine, région qui n'a pu être figurée à ce stade dans le film?

Il est possible que l'accumulation des sédiments (Trias, Jurassique, Crétacé et même Éocène) ait contribué à l'enfoncement des parties centrales de cette fosse qui ont fini par atteindre des zones de haute température où ces sédiments ont pu être transformés par métamorphisme en schistes cristallins (2) (schistes lustrés injectés de « roches vertes », gneiss, etc., de la zone du Piémont) dans lesquels de modestes vestiges organiques permettent de soupçonner l'existence du Lias et du Jurassique supérieur. Mais on a tendance, actuellement, à admettre que la partie la plus superficielle de ces complexes, non atteinte par le métamorphisme, pourrait être constituée par le Flysch à Helminthoïdes (Crétacé-Éocène? (3).

Ce sont toutes ces formations (Schistes lustrés, Flysch à Helminthoïdes) qu'on verra bientôt apparaître sur la droite de l'écran et progresser vers l'Ouest déjà en position anormale et charriées jusque sur l'avant-pays au moment des plissements alpins.

VIII. Au début de l'ère tertiaire, et pendant l'Éocène, le géosynclinal alpin devenu le géosynclinal nummulitique, est comblé par les sédiments grossiers du Flysch, transgressifs vers l'Ouest où, localement, ils viendront se déposer sur le granite du Pelvoux, (trilogie priabonienne de l'Éocène supérieur), préalablement surélevé et décapé par l'érosion.

IX. Mais dès l'Oligocène débute le grand tumulte des plissements alpins proprement dits et au cours desquels nous allons assister à la naissance de la chaîne actuelle.

Un bossellement général de la région occupée par le géosynclinal alpin (la géotumeur des tectoniciens), accompagné d'une recrudescence du métamorphisme (qui a atteint le socle hercynien par rétrométamorphisme) et d'injections de magmas granitiques profonds se dessine et s'amplifie sous l'influence de phénomènes encore très mystérieux (courants de convection de la zone simique visqueuse?).

Tous les sédiments des fosses alpines, déjà indurés, ainsi comprimés et surélevés, vont en jaillir peu à peu et se déverser les uns sur les autres vers l'Ouest, mais dans un ordre déterminé allant des plus internes aux plus externes.

Le film montre ces masses en mouvement, mais bien entendu sur le seul versant occidental de la géotumeur, ainsi exhumée des abîmes : ce sont d'abord les énormes vagues solides des pli-couchés penniques à noyaux de gneiss enveloppés de schistes lustrés qui dévalent sur le Briançonnais,

sollicités localement par la pesanteur et même y provoquant un rétro-charriage, ainsi qu'un fléchissement d'ensemble de toute cette zone et qui va faciliter son atteinte par le métamorphisme; puis se déclenchent les nappes briançonnaises dont les parties les plus externes, dites subbriançonnaises, viennent s'écraser en écailles poussées par des coins du socle cristallin qui se fragmente sous l'effort, contre le butoir granitique du Pelvoux déjà surélevé.

Enfin une puissante nappe de glissement formée par le Flysch à Helminthoïdes, portion superficielle probable du complexe des Schistes lustrés déjà charriés, se décolle de ce substratum, glacis occidental de la géotumeur qui continue son ascension et se met à son tour en mouvement sous la seule action de la gravité. Entraînant sous elle des copeaux de roches briançonnaises, subbriançonnaises et même ultra-dauphinoises de ces zones ainsi râclées, ces nappes qui ont peut-être pu localement chevaucher le Pelvoux (ainsi que l'ont fait les nappes préalpines pour le Mont Blanc-Aiguilles Rouges), viennent largement s'étaler dans la dépression entre Pelvoux et Mercantour-Argentera jusque sur les zones les plus externes, pour constituer les nappes de charriages de l'Embrunais et de l'Ubaye ([4]).

Tandis que se succèdent ces phénomènes tectoniques, la mer et progressivement refoulée vers l'extérieur de la chaîne en gestation. Elle se réduira finalement au sillon périalpin dans lequel se déposeront les derniers sédiments laguno-marins de l'Oligocène, puis les molasses de la dernière transgression marine (Miocène) qui seront elles-mêmes bientôt engagées dans les ultimes plissements subalpins, et dont les matériaux constitutifs indiquent que la jeune chaîne était déjà démantelée par l'érosion.

X. Enfin, dès le Pliocène, le calme réapparaît, mais accompagné d'une surélévation d'ensemble de la région plissée, accentuant la phase érosive qui va se prolonger pendant tout le Quaternaire et jusqu'à l'époque actuelle ([5]). Les Alpes françaises s'acheminent ainsi vers un aspect qui nous est familier et que représente le dernier bloc-stéréogramme. Mais, tous les géologues savent que cet aspect ne peut être que transitoire et que nos Alpes, pas plus que les antiques chaînes qui les ont précédées ne seront éternelles car, comme le disait déjà Ramond des montagnes des Pyrénées, « périr est leur unique affaire ».

En manière de conclusion, un condensé-éclair du film permet encore de se rendre compte, mais d'une façon saisissante, du déroulement de ces grandioses phénomènes géologiques qui, en réalité, ont demandé plus de 300 millions d'années pour se réaliser, au moins depuis l'époque houillère et si l'on fait abstraction de la longue histoire, encore bien mal connue, des terrains des massifs cristallins externes, partiellement esquissée au début du film (période des plissements hercyniens).

Il apparaît ainsi que les roches de notre planète, apparemment rigides et stables, sont, dans certains cas, susceptibles de s'écouler comme un corps plastique. Cela prouve que les grands phénomènes évoqués par ce film se

sont effectués dans un cadre dont l'échelle dépasse infiniment les conceptions humaines habituelles : cadre où l'immensité des forces mises en jeu suffit à tordre et laminer les roches les plus dures et pour faire couler les unes sur les autres des masses montagneuses d'un énorme volume, et cadre où apparaît aussi l'immensité des temps géologiques, puisque les changements insignifiants que montre la face de la terre vue à l'échelle de l'histoire humaine en s'ajoutant progressivement au cours de l'histoire géologique, où l'unité de temps est le million d'années, aboutissent à de tels bouleversements des continents et des mers.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) Ce film a été projeté à l'Académie des Sciences le 13 novembre 1961.

(2) Toutefois, certains auteurs pensent maintenant que le métamorphisme est beaucoup plus tardif et contemporain du paroxysme. Celui-ci aurait, en effet, abouti à l'individualisation d'un « géosynclinal de nappes » où se serait produit, très rapidement, ce métamorphisme. Le dessin du film m'a montré l'extrême difficulté qu'il y aurait à concevoir un tel géosynclinal en début d'orogenèse.

(3) Interprétation adoptée dans le film et que des recherches récentes semblent bien confirmer.

(4) Tandis que les zones les plus orientales de la géotumeur alpine (non visibles sur le film), s'effondrent vers l'Est, accentuant ainsi le déversement des Schistes lustrés dans cette direction.

(5) Il n'a pas été possible de tenir compte dans le film de la grande période d'extension glaciaire du Quaternaire.

(Laboratoire de Géologie et de Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Propriétés de congruence pour les coefficients de Waring-Hardy*. Note de M. **Pierre Barrucand**, présentée par M. Henri Villat.

Soit $f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x^{|n^k|}$ et $f^s(x) = \sum_{n=0}^{\infty} r_{k,s}(n)\, x^n$. On sait que les coefficients $r_{k,s}(n)$ peuvent être définis comme le nombre de représentations de n comme somme de s modules de puissances $k^{\text{ièmes}}$, compte tenu de l'ordre et du signe. Soient maintenant $a_1, a_2, \ldots, a_\nu$ des nombres entiers dont les modules sont tous différents, et $A_\nu = |a_\nu^k|$.

Si l'on ne tient pas compte de l'ordre et du signe, on pourra répartir ces représentations en formes définies chacune par μ nombres s_ν entiers et positifs, avec $\sum_{\nu=1}^{\nu=\mu} s_\nu = s$, si bien qu'à chaque forme correspondra la représentation (sans ordre ni signe) $n = \sum_{\nu=1}^{\mu} s_\nu A_\nu$. Pour chacune de ces formes, soit de ces suites finies s_ν, définissons un coefficient $\theta_\eta = s!/\prod_{\nu=1}^{\mu} s_\nu!$, c'est-à-dire un coefficient multinomial. On a alors

$$r_{k,s}(n) = \sum_{\eta} \rho_\eta^*(n, k, s) \tag{1}$$

(la sommation s'effectuant sur l'ensemble des formes η); car il n'y a pas d'autre représentation possible et chaque forme est distincte des autres.

Nous pouvons maintenant diviser une forme en $\mu + 1$ « sous-formes » ε, ε_0 étant défini par le fait qu'aucun a n'est nul et ε_ν par $a_\nu = A_\nu = 0$. Puisque tous les a sont différents, il n'y a pas d'autres « sous-formes » et elles sont toutes distinctes; donc

$$\rho_\eta^*(n, k, s) = \sum_{\varepsilon \in \eta} \rho_\varepsilon(n, k, s). \tag{2}$$

s' définissant le coefficient de zéro, c'est-à-dire soit $s' = 0$ pour ε_0, soit $s' = s$ pour ε, pour faire intervenir l'ordre et le signe, on aura $\rho_{\varepsilon_\nu}(n, k, s) = 2^{s-s'} k_{\varepsilon_\nu}(n)\, \theta_\eta$, $k_{\varepsilon_\nu}(n)$ étant le nombre de représentations sans ordre ni signe de n pour la sous-forme ε_ν considérée, θ_η étant un

facteur entraîné par la prise en considération de l'ordre, et $2^{s-s'}$ par celle du signe, puisqu'on ne distingue pas $+0$ et -0. Il n'est pas possible en général de déterminer de règle permettant le calcul de $k_{\varepsilon_\nu}(n)$; toutefois on peut préciser des conditions suffisantes pour que $k_{\varepsilon_\nu}(n) = 0$, par exemple $a^2 + b^2 = n$ (soit $s_1 = s_2 = 1$) est incompatible avec $n \equiv 3\ (4)$; donc si d est un diviseur impair de tous les coefficients θ_η correspondant aux formes et « sous-formes » possibles, c'est-à-dire telles que $k_{\varepsilon_\nu}(n)$ ne soit pas forcément nul, d est alors un diviseur de $r_{k,s}(n)$. De plus, on sait parfois que $k_{\varepsilon_\nu}(n) = 1$ (exemple : $a^2 + b^2 =$ nombre premier).

Ainsi, si $s = p$, p étant un nombre premier impair, si $n \neq pm^k$, m étant entier, tous les θ_η sont divisibles par p, et si $n = pm^k$, à la « sous-forme » $n = pm^k$ correspondent $k_\varepsilon(n) = 1$, $s' = 0$, $\theta = 1$, donc $\rho_\varepsilon(n) = 2^p = 2\ (p)$. D'où la relation fondamentale

$$f^p(x) \equiv f(x^p) \qquad (\mathrm{mod}\, p), \tag{3}$$

soit

$$(3\,bis) \qquad \begin{cases} r_{k,p}(n) \equiv 0(p) & \text{si} \quad n \not\equiv pm^k, \\ r_{k,p}(n) \equiv 2(p) & \text{si} \quad n = pm^k. \end{cases}$$

De la relation (3) on peut déduire un grand nombre de cas particuliers qu'on obtiendra également de façon directe à partir des formules (1) et (2). Ainsi, puisqu'il est impossible de représenter un non-résidu de puissance k par la forme $\sum s_\nu A_\nu$ si $s_1 = 1$ et $p \mid s_\nu$ pour $\nu > 1$, on déduira, h étant un entier quelconque, que $r_{k,hp+1}(n) \equiv 0\ (p)$, si n est un non-résidu $k^{\text{ième}}$ (mod p).

En particulier :

$$\begin{array}{lll} r_{2,s}(n) \equiv 0(3) & \text{si} & s = 4, 7, 10, 13, \ldots \quad \text{et} \quad n = 3m+2, \\ r_{3,s}(n) \equiv 0(7) & \text{si} & s = 8, 15, 22, \ldots, n \equiv \pm\alpha(7), \\ r_{2,s}(n) \equiv 0(5) & \text{si} & s = 6, 11, 16, \ldots, n \equiv \alpha(5), \\ r_{2k,s}(n) \equiv 0(3) & \text{si} & s = 4, 7, 10, \ldots \quad \text{et} \quad n = 3m+2, \end{array}$$

avec $\alpha = 2$ ou 3.

On démontrera aisément aussi que

$$\begin{array}{lll} r_{2,7}(n) \equiv 0(84) & \text{si} & n \equiv 2(3), \\ r_{3,s}(n) \equiv 0\ (3) & \text{si} & n \equiv \pm 4(9) \quad \text{et} \quad s = 11, 20, 29, \ldots \equiv 2(9). \end{array}$$

Le cas $k = 4$ est particulièrement intéressant; puisque $a^4 \equiv \beta\ (5)$ avec $\beta = 0$ ou 1, on aura toujours

$$\begin{array}{lll} r_{4,s}(5n+4) \equiv 0(5) & \text{sauf si} & s \equiv 4(5), \\ r_{4,s}(5n+2, 3, 4) \equiv 0(5) & \text{si} & s = 10, 11, 15, 16, 20, 21, \ldots \end{array}$$

et de très nombreuses formules relatives aux congruences *modulo* 16, 13 et 17.

Ces règles très générales complètent une Note récente où nous avions établi (¹) une formule de congruence valable si $s \leqq 6$ (condition d'ailleurs omise accidentellement). Elles ont été déterminées d'abord empiriquement par l'examen des coefficients $r_{k,s}(n)$ calculés sur machine Gamma ET Bull pour $k = 2, 3, 4, 5$, et diverses valeurs de n et s. L'étude du cas particulier de $r_{2,24}(n)$ amène à d'intéressants résultats relatifs à la fonction $\tau(n)$ de Ramanujan qui feront l'objet d'une étude spéciale.

(¹) P. Barrucand et M. Haget, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1647.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur les composantes primaires du groupe des espaces homogènes principaux localement triviaux relatifs à une même variété abélienne.* Note de MM. **André Blanchard** et **Georges Poitou**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Il est possible de construire, sur un corps de nombres algébriques de degré fini, une forme bilinéaire antisymétrique sur les composantes primaires du groupe des espaces homogènes principaux partout localement triviaux, relatifs à une même variété abélienne auto-duale, le noyau étant formé des éléments indéfiniment divisibles.

Soit k un corps de nombres algébriques de degré fini, $\mathfrak{T}$ l'ensemble de ses idéaux premiers (y compris les idéaux infinis). Pour tout $\mathfrak{p} \in \mathfrak{T}$, soit $k_{\mathfrak{p}}$ le complété de k pour la valeur absolue associée à $\mathfrak{p}$.

Soit A une variété abélienne définie sur k. Pour tout entier m, soit A_m le noyau de la multiplication par m dans A. Soient $H^1(k, A)$ $H^1(k, A_m)$ les groupes de cohomologie galoisienne usuels, le groupe de Galois de la clôture algébrique de k opérant respectivement sur le groupe des points de A algébriques sur k, et sur le groupe A_m. On note $j_{\mathfrak{p}}$ l'homomorphisme de $H^1(k, A)$ dans $H^1(k_{\mathfrak{p}}, A)$ déduit de l'injection canonique de k dans $k_{\mathfrak{p}}$, et aussi l'homomorphisme analogue de $H^1(k, A_m)$ dans $H^1(k_{\mathfrak{p}}, A_m)$.

Considérons les deux énoncés suivants :

P(A, m, k) : *Pour qu'un élément x du groupe $H^1(k, A)$ soit divisible par m dans ce groupe, il faut et il suffit que, pour tout $\mathfrak{p} \in \mathfrak{T}$, $j_{\mathfrak{p}}(x)$ soit divisible par m dans le groupe $H^1(k_{\mathfrak{p}}, A_m)$.*

Q(A, m, k) : *Etant donné pour tout $\mathfrak{p} \in \mathfrak{T}$ un élément $y_{\mathfrak{p}}$ de $H^1(k_{\mathfrak{p}}, A_m)$, pour qu'il existe un élément y de $H^1(k, A_m)$ tel que, pour tout $\mathfrak{p} \in \mathfrak{T}$, $y_{\mathfrak{p}} = j_{\mathfrak{p}}(y)$, il faut et il suffit que, B étant la variété duale de A, pour tout $z \in H^1(k, B_m)$, on ait*

$$\sum_{p} \varphi_{\mathfrak{p}}(j_{\mathfrak{p}}(z), y_{\mathfrak{p}}) = 0,$$

où φ_p désigne la forme bilinéaire à valeurs dans **Q**/**Z** *qui exprime la dualité entre les groupes $H^1(k_{\mathfrak{p}}, A_m)$ et $H^1(k_{\mathfrak{p}}, B_m)$ (elle peut être regardée comme composée du cup-produit relatif à la dualité de Weil entre A_m et B_m et de l'identification à* **Q**/**Z** *du groupe de Brauer de $k_{\mathfrak{p}}$).*

On sait que ces deux énoncés sont des conséquences de l'hypothèse suivante : les points de A_m et B_m sont rationnels sur k. C'est là substantiellement un résultat de Cassels [1]. Il lui permet de définir dans le cas où B = A une forme bilinéaire antisymétrique sur le groupe des éléments d'ordre m du sous-groupe H de $H^1(k, A)$ formé des x tels que, pour tout $\mathfrak{p} \in \mathfrak{T}$, $j_{\mathfrak{p}}(x) = 0$, et de caractériser le noyau de cette forme.

Si les énoncés P(A, m, k) et Q(A, m, k) étaient prouvés pour tout m sans aucune hypothèse de rationalité, on pourrait atteindre directement sur le

corps k la totalité du groupe H, et le munir d'une forme antisymétrique ayant pour noyau les éléments indéfiniment divisibles (éventuels).

Nous avons pu obtenir ce résultat au moins pour chaque composante primaire du groupe H, quitte à faire subir au corps k une extension finie, en prouvant qu'il suffit d'obtenir les propriétés P et Q pour un nombre entier m, pour les avoir de ce fait pour toutes les puissances de m.

En fait, les propriétés $P(A, n, k)$, $P(B, m, k)$, $Q(A, n, k)$ et $Q(A, m, k)$ entraînent $P(B, mn, k)$ et $Q(A, mn, k)$. Ceci se déduit par des lemmes élémentaires de l'existence d'un diagramme commutatif d'homomorphismes de groupes topologiques (au sens de Weil) dont nous allons indiquer brièvement la construction.

Désignons (pour chaque m) par g l'application naturelle de $H^1(k, A_m)$ dans $H^1(k, A)$, et considérons pour chaque $\mathfrak{p} \in \mathfrak{T}$ la suite exacte de cohomologie sur $k_\mathfrak{p}$ déduite de la suite exacte

$$(S) \qquad 0 \to A_n \to A_{mn} \xrightarrow{n} A_m \to 0$$

en dimensions 0,1 et 2 (il n'y a pas lieu de considérer de dimensions supérieures d'après les résultats de Tate sur la cohomologie galoisienne d'un corps local). Formons alors des produits relatifs à tous les $\mathfrak{p} \in \mathfrak{T}$, de la façon suivante : en dimension 0, ce sont les produits cartésiens ordinaires; en dimension 1, ce sont les produits restreints aux noyaux de g, en ce sens que les composantes d'un élément, à l'exception d'un nombre fini d'entre elles, doivent donner 0 par g; en dimension 2, ce sont les sommes directes usuelles (produits restreints aux sous-groupes nuls). Les produits obtenus sont des groupes commutatifs localement compacts et prennent place dans une suite exacte d'homomorphismes.

On peut appliquer dans cette suite exacte la suite exacte de cohomologie sur k associée à la suite (S), au moins après une modification technique sur les groupes H^2, par des homomorphismes d'images fermées. On obtient ainsi un premier diagramme commutatif qu'on complète par ses noyaux et conoyaux. Pour obtenir le diagramme annoncé, il suffit d'appliquer le précédent, relatif à la variété A, dans le dual du diagramme analogue relatif à la variété duale B.

Dans l'étude de ce diagramme, on est amené à utiliser un théorème énoncé antérieurement sur les groupes de cohomologie de dimension 1 [2].

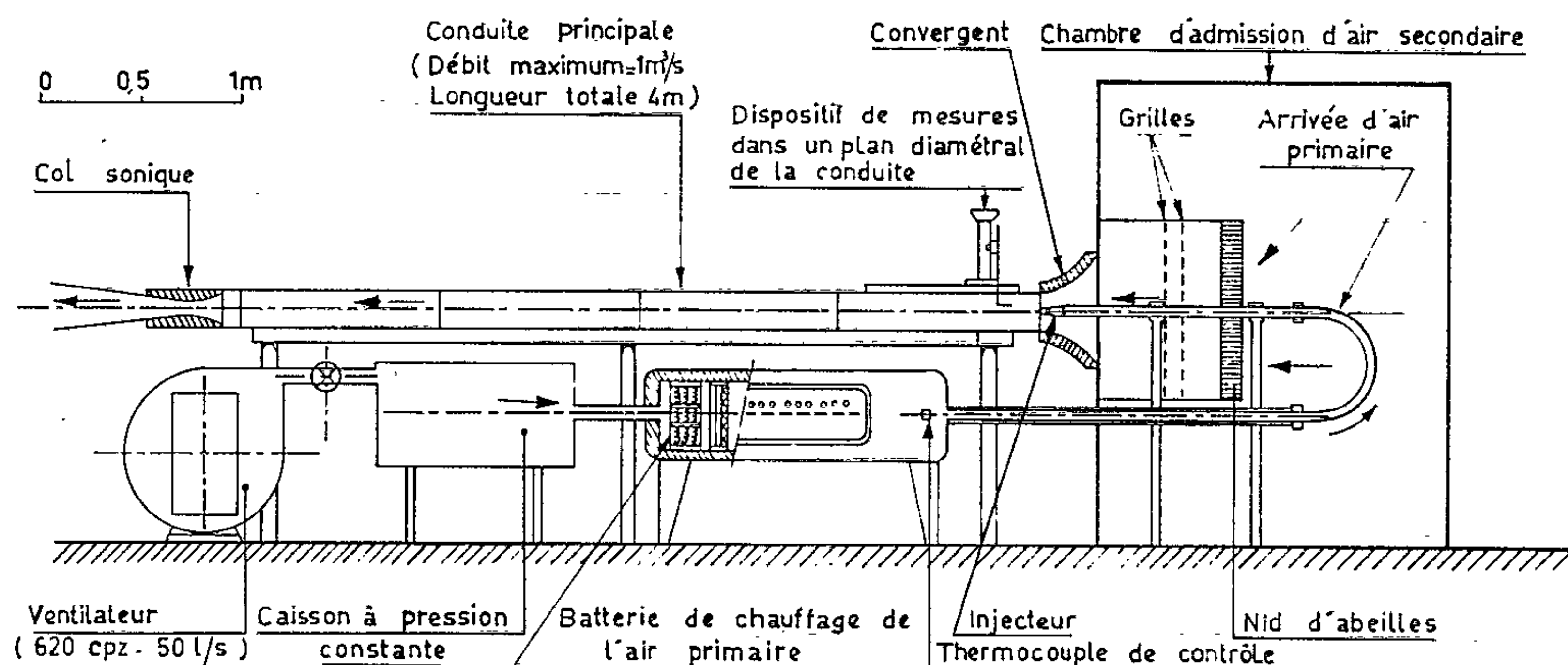
(1) J. W. S. Cassels, *J. reine angew. Math.*, 203, 1960, p. 174-208.
(2) G. Poitou, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1745.

(Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille et Faculté des Sciences, 13, place Philippe-Lebon, Lille.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude cinématique et thermique du mélange d'un jet d'air froid ou chauffé à un écoulement ambiant, dans une conduite de section circulaire.* Note de MM. **Roger Curtet** et **Francis Ricou**, présentée par M. Henri Villat.

A la suite des travaux poursuivis par l'un de nous (1) en écoulement plan, il est apparu utile d'aborder l'étude, en symétrie de révolution, du mélange d'un jet d'air froid ou chauffé à un écoulement d'air dans une conduite. Le dispositif expérimental, présenté ici, permet une prospection des vitesses moyennes et de fluctuation, ainsi que des températures, dans divers plans diamétraux de la chambre. Nous espérons ainsi préciser les lois de l'échange thermique ou turbulent, dans ce domaine encore peu exploré.

Nous avons présenté antérieurement (2) les équations générales du mouvement, en symétrie axiale, d'un jet de fluide incompressible se mélangeant à un courant de même nature, à l'intérieur d'un conduit, en tenant compte de l'approximation de la couche limite. Nous avons déduit de ce système différentiel, en admettant une affinité approchée du profil des vitesses excédentaires, constatée par l'expérience, l'évolution des caractéristiques du jet en fonction de la distance sur l'axe, à un coefficient près qui fait intervenir le frottement moyen et dont les lois de variations sont *a priori* inconnues. Par ailleurs, la hauteur effective de la chambre à prendre en compte dans les calculs est liée au développement de la couche limite à la paroi (1). On sait de plus que, si l'on considère un jet chaud, il intervient dans l'équation de l'énergie un coefficient d'échange également inconnu. Afin de mettre à l'épreuve les hypothèses du calcul et de préciser l'effet du frottement, de la couche limite et de l'échange thermique, nous avons construit le dispositif expérimental dont le schéma est représenté sur la figure.



L'installation comprend essentiellement :

a. Le circuit primaire qui alimente le jet et qui comporte un ventilateur moyenne pression (620 cPz, 50 l/s), un caisson dans lequel la pression est réglée à la valeur voulue à l'aide de vannes et demeure constante pendant les essais, une batterie de chauffage, et la tuyauterie d'amenée à la buse d'injection. Nous avons cherché à réaliser un écoulement aussi uniforme que possible à la fois dans le jet et le fluide ambiant : c'est la raison pour laquelle l'injecteur comporte un convergent d'angle total 15° raccordé graduellement à la section de sortie. La buse est interchangeable, le diamètre utilisé pour les essais actuels étant de 12 mm. La batterie de chauffage est constituée par un jeu de résistances et sa puissance est réglable par paliers successifs de 0 à 3 000 W. La température de l'air à la sortie de la batterie, rendue homogène par un système de chicanes, est contrôlée par un thermocouple lié à un régulateur électronique qui agit sur la puissance de chauffage pour maintenir une température constante de l'air primaire. Une isolation thermique de l'ensemble du circuit a par ailleurs été réalisée.

b. Le circuit secondaire, par lequel arrive le fluide ambiant, et qui comporte d'une part une chambre d'admission de l'air à partir de l'atmosphère, d'autre part un convergent de méridienne elliptique destiné à réaliser au mieux une répartition uniforme des vitesses et des pressions à l'entrée de la chambre de mélange. On notera que diverses séries d'essais ont été effectuées avec des conditions différentes d'alimentation de la chambre et ont montré une influence de la préturbulence du fluide ambiant sur le mélange. Le dispositif utilisé pour les essais avec faible préturbulence est porté sur la figure et comprend un nid d'abeilles et des grillages fins précédant le convergent.

c. La conduite principale et le dispositif de mesure. La conduite est en duralumin, a pour diamètre 162 mm et se compose de quatre tronçons usinés, de longueur 1 m et raccordés par emboîtement. L'un des tubes est équipé pour les mesures : il comporte, à sa partie inférieure, des prises de pression statique de diamètre 0,5 mm et à sa partie supérieure un dispositif de traversée qui permet l'exploration continue, dans un plan diamétral du jet, sur une longueur de 600 mm à partir de l'entrée. La sonde (tube de Pitot, fil chaud ou thermocouple) est solidaire d'un chariot à double commande; l'ensemble de la conduite peut de plus tourner autour de son axe : il est ainsi possible de vérifier que l'écoulement est bien à symétrie axiale.

Nous avons constaté à l'usage une constance à quelques millièmes près des débits primaire, fourni par le ventilateur, et secondaire, grâce au col sonique placé sur le circuit d'aspiration du débit total. Nous avons obtenu différentes valeurs du débit total de 0 à 1 m^3/s (soit des vitesses moyennes de 0 à 50 m/s) en utilisant un jeu de cols interchangeables; la vitesse

initiale du jet a été ajustée à des valeurs comprises entre 0 et 110 m/s. La gamme des températures initiales du jet se situe entre 0 et 100° au-dessus de la température ambiante.

Le champ des vitesses moyennes a été prospecté avec un tube de Pitot en nickel de diamètre intérieur 0,5 mm et diamètre extérieur 1 mm, la pression statique de référence étant la pression à la paroi de la conduite à l'abscisse considérée. Les vitesses de fluctuation ont été mesurées à l'aide d'un anémomètre à fil chaud à température constante, dont la description fait l'objet d'une Note séparée ([3]). Le fil a été en général étalonné sur l'axe du jet en différentes abscisses, par comparaison avec les indications données par le tube de Pitot. Enfin, pour les températures locales, nous avons utilisé des thermocouples nickel-chrome dont la soudure chaude est une sphère de 0,5 mm de diamètre, la force électromotrice étant déterminée par une méthode classique d'opposition.

(1) R. Curtet, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, Paris, n° 359, 1960.

(2) R. Curtet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1450.

(3) C. Hussenot et F. Ricou, *Comptes rendus*, 253, 1961 (à paraître).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Résolution, par développements asymptotiques, de l'équation linéarisée régissant les écoulements autour d'obstacles tridimensionnels, en régime supersonique.* Note de MM. **Maurice Fenain** et **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Soit un corps, lié à un système d'axes trirectangulaire $Ox_1x_2x_3$, dans un écoulement dont la vitesse amont, supersonique (nombre de Mach $M>1$), est parallèle à Ox_1 et dirigée vers les x_1 positifs. On suppose que le corps ne déborde pas le cône de Mach de l'apex O et que la normale à sa surface est presque orthogonale à Ox_1.

L'écoulement est régi, en *variables* réduites *intérieures* — selon la terminologie de Kaplun-Lagerstrom (¹) — par l'équation :

$$(1)\qquad \Delta F = F_{xx} + F_{yy} = \varepsilon^2 F_{tt} \qquad (x_1 = lt,\ x_2 = bx,\ x_3 = by),$$

où $\varepsilon = b/l\sqrt{M^2-1}$ et où F représente soit le potentiel de perturbation soit l'une de ses dérivées u, v, w.

Pour ε petit, on considère habituellement que F satisfait à $\Delta F = 0$. Cette simplification a permis l'élaboration d'une méthode, dite des « corps élancés » (²), (³), qui est en fait le premier pas d'une résolution de (1) à partir d'un développement de F par rapport à ε. Une extension de cette méthode a permis le calcul d'un deuxième terme (⁴). Pour prévoir la forme du développement, on fait la transformation de Laplace :

$$G(p\,;\,x,y) = \int_0^\infty e^{-pt}\, F(t\,;\,x,y)\,dt.$$

Puisque $F(-0\,;\,x,y) = 0$ et $F_t(-0\,;\,x,y) = 0$, G satisfait à $\Delta G = \varepsilon^2 p^2 G$, dont la solution à variables séparées acceptable est

$$(2)\qquad G = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(\varepsilon p r)\,[A_n(p,\varepsilon)\cos n\theta + B_n(p,\varepsilon)\sin n\theta],$$

où K_n est la fonction de Bessel modifiée et où $r = (x^2+y^2)^{1/2}$, $\theta = \operatorname{arctg} y/x$.

Le développement de K_n comportant des termes $(\varepsilon/2)^q$ et $(\varepsilon/2)^q \log(\varepsilon/2)$ $(-n \leqq q < \infty)$, *le développement asymptotique intérieur* le plus général évitant les puissances négatives est obtenu en posant :

$$(3)\qquad \left.\begin{matrix} A_n(p,\varepsilon) \\ B_n(p,\varepsilon)\end{matrix}\right\} = \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^n \sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^{2m} \sum_{\mu=0}^{m} \log^\mu\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) \left\{\begin{matrix} A_{n,m,\mu}(p), \\ B_{n,m,\mu}(p),\end{matrix}\right.$$

En définitive, on peut écrire

$$G = \sum_{\nu=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^{2\nu} \sum_{\mu=0}^{\nu+1} \log^\mu\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) G_{\nu,\mu},$$

les $G_{\nu,\mu}$, ordonnés par rapport à p, ne comportant que des termes produits de $A_{n,m,\mu}(p)$ ou $B_{n,m,\mu}(p)$ par p^j et $p^j \log p$.

Le retour à l'originale donne

$$F = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^{2\nu} \sum_{\mu=0}^{\nu+1} \log^{\mu}\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) F_{\nu,\mu} \tag{4}$$

avec, pour r grand, et si l'on note $f^{(n)}$ la dérivée $n^{\text{ième}}$, au sens des distributions, de f par rapport à t,

$$F_{\nu,\mu} = \sum_{l=0}^{\nu-\mu+1} \sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n r^{2l-n}}{l!\,(l-n)!} \left\{ \left[\frac{1}{2}(s_{l-n}+s_l) - \log r\right] \gamma^{(2l)}_{n,\nu-l,\mu} + c^{(2l+1)}_{n,\nu-l,\mu} - \gamma^{(2l)}_{n,\nu-l,\mu-1} \right\} \tag{5}$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\nu-\mu} \sum_{n=l+1}^{\infty} \frac{(-1)^l (n-l-1)!}{l!} r^{2l-n} \gamma^{(2l)}_{n,\nu-l,\mu},$$

où

$$s_l = \sum_{q=1}^{l} \frac{1}{q}, \qquad s_0 = 0$$

et où

$$\gamma_{n,\nu,\mu} = \alpha_{n,\nu,\mu}(t) \cos n\theta + \beta_{n,\nu,\mu}(t) \sin n\theta,$$
$$c_{n,\nu,\mu} = \gamma_{n,\nu,\mu} \star \log t,$$

les $\gamma_{n,\nu,\mu}$ étant conventionnellement nuls pour $\mu < 0$ et $\nu < \mu$.

Les $F_{\nu,\mu}$ satisfont aux équations

$$\Delta F_{0,0} = 0, \qquad \Delta F_{\nu,\nu+1} = 0 \quad (\nu \geq 0), \qquad \Delta F_{\nu,\mu} = 4\, F^{(2)}_{\nu-1,\mu}. \tag{6}$$

Le *développement extérieur* de F est obtenu selon une technique analogue. Le retour à l'originale n'étant pas indépendant de celui effectué dans le développement intérieur, F s'exprime, en variables extérieures, à l'aide des $\gamma_{n,\nu,\mu}$. Il n'est pas nécessaire de considérer ici ce développement, car, d'après la méthode même de formation, les conditions de raccord entre développement extérieur et développement intérieur, selon [1] sont automatiquement vérifiées.

2. Qu'on travaille sur $\varphi/b = F$, $lu/b = \overset{U}{F}$, $v = \overset{V}{F}$ ou $w = \overset{W}{F}$, les développements sont identiques. Les coefficients correspondant à F, $\overset{U}{F}$, $\overset{V}{F}$ et $\overset{W}{F}$ sont reliés entre eux par

$$\overset{U}{\gamma}_{n,\nu,\mu} = \gamma^{(1)}_{n,\nu,\mu}$$
$$\overset{V}{\alpha}_{0,\nu,\mu} = -\alpha^{(2)}_{1,\nu-1,\mu}; \qquad \overset{W}{\alpha}_{0,\nu,\mu} = -\beta^{(2)}_{1,\nu-1,\mu}$$
$$\left.\begin{aligned} &\left\{\begin{aligned} \overset{V}{\alpha}_{n,\nu,\mu} &= -\alpha^{(2)}_{n+1,\nu-1,\mu} - (1+\delta^0_{n-1})\,\alpha_{n-1,\nu,\mu} \\ \overset{V}{\beta}_{n,\nu,\mu} &= -\beta^{(2)}_{n+1,\nu-1,\mu} - (1-\delta^0_{n-1})\,\beta_{n-1,\nu,\mu} \end{aligned}\right. \\ &\left\{\begin{aligned} \overset{W}{\alpha}_{n,\nu,\mu} &= -\beta^{(2)}_{n+1,\nu-1,\mu} + (1-\delta^0_{n-1})\,\beta_{n-1,\nu,\mu} \\ \overset{W}{\beta}_{n,\nu,\mu} &= \alpha^{(2)}_{n+1,\nu-1,\mu} - (1+\delta^0_{n-1})\,\alpha_{n-1,\nu,\mu} \end{aligned}\right. \end{aligned}\right\} n \geq 1,$$

δ^0_{n-1} étant le symbole de Kronecker.

Si l'on a affaire au seul problème portant

$$\left\{\begin{array}{l}\alpha_{n,\nu,\mu}=\overset{U}{\alpha}_{n,\nu,\mu}=\overset{V}{\alpha}_{n,\nu,\mu}=\overset{W}{\beta}_{n,\nu,\mu}=0,\\ \beta_{2p,\nu,\mu}=\overset{U}{\beta}_{2p,\nu,\mu}=\overset{V}{\beta}_{2p+1,\nu,\mu}=\overset{W}{\alpha}_{2p+1,\nu,\mu}=0.\end{array}\right.$$

En problème d'épaisseur

$$\left\{\begin{array}{l}\beta_{n,\nu,\mu}=\overset{U}{\beta}_{n,\nu,\mu}=\overset{V}{\beta}_{n,\nu,\mu}=\overset{W}{\alpha}_{n,\nu,\mu}=0,\\ \alpha_{2p+1,\nu,\mu}=\overset{U}{\alpha}_{2p+1,\nu,\mu}=\overset{V}{\alpha}_{2p,\nu,\mu}=\overset{W}{\beta}_{2p,\nu,\mu}=0.\end{array}\right.$$

3. Les $F_{\nu,\mu}$ satisfaisant à (6) et aux conditions aux limites sur l'obstacle ne sont définis qu'à une fonction harmonique près; toutefois cette indétermination est levée par la considération de (5) qui impose la forme du comportement de $F_{\nu,\mu}$ pour les grandes valeurs de r.

En prenant comme variables indépendantes $z=x+iy$ et $\bar{z}=x-iy$ et en posant $F_{\nu,\mu}=\operatorname{Re}\mathcal{F}_{\nu,\mu}(t;\,z,\,\bar{z})$, les équations (6) se traduisent par

$$(7)\quad \mathcal{F}_{0,0}=\mathcal{F}_{0,0}(t;\,z);\qquad \mathcal{F}_{\nu,\nu+1}=\mathcal{F}_{\nu,\nu+1}(t;\,z);\qquad \frac{\partial^2\mathcal{F}_{\nu,\mu}}{\partial z\,\partial\bar{z}}=\mathcal{F}^{(2)}_{\nu-1,\mu}\quad(\nu\geqq 1,\ 0\leqq\mu\leqq\nu).$$

La connaissance de $\mathcal{F}_{0,0}$ satisfaisant aux conditions aux limites sur l'obstacle entraîne, de proche en proche, et par simple intégration, celle des termes suivants, à une fonction analytique près à chaque étape du calcul. Cette fonction analytique se détermine de manière que les conditions aux limites déjà réalisées ne soient pas perturbées et que, pour r grand, $F_{\nu,\mu}$ puisse s'identifier avec (5).

4. La connaissance des $\gamma_{n,\nu,\mu}$ permet d'expliciter le développement extérieur et de compléter ainsi la solution.

Il faut remarquer que certaines dérivées des $\gamma_{n,\nu,\mu}$ sont discontinues en $t=0$; les dérivations ultérieures qui s'introduisent pour des rangs ν suffisamment élevés conduisent à des distributions d'ordre de plus en plus élevé portées par $t=0$. Ces singularités tiennent au mode de représentation qui applique le cône de Mach d'apex sur le plan $t=0$; elles n'ont pas d'incidence, en particulier, sur la pression à la surface de l'obstacle et sur les efforts globaux. Dans la pratique, les dérivées qui sont, en toute rigueur, au sens des distributions, peuvent donc être prises au sens habituel.

La technique employée ici pour les écoulements supersoniques est transposable à la résolution de l'équation linéarisée subsonique, la transformation de Fourier remplaçant la transformation de Laplace, le paramètre ε étant $b/l\sqrt{1-M^2}$.

(1) S. KAPLUN et P. A. LAGERSTROM, *J. Math. Mech.*, 6, 1957, p. 585.

(2) R. T. JONES, *N. A. C. A.*, Report n° 835.

(3) G. N. WARD, *Linearized Theory of Steady High-Speed Flow*, Cambridge University Press, 1955.

(4) C. MAC ADAMS et W. R. SEARS, *J. A. S.*, 20, 1953, p. 85.

(*Office national d'Études et de Recherches Aéronautiques, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

ASTRONAUTIQUE. — *Restitution de l'attitude d'une fusée au cours de son vol.* Note (*) de MM. **Guy Israël**, **Michel Kiveliovitch** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Henri Moureu.

Grâce à trois magnétomètres fixés le long des axes d'un trièdre trirectangle à bord d'une fusée, on peut déterminer sans ambiguïté la position de ce trièdre par rapport à un trièdre fixe. Les indéterminations provenant du changement de système de référence sont levées en faisant intervenir la continuité des mesures. D'après les résultats des tirs de *Véronique* de février 1961, on examine la précision obtenue.

Les observations faites à bord de fusées font apparaître de plus en plus, à mesure que leur précision augmente, la nécessité de connaître l'attitude de l'engin afin de pouvoir interpréter correctement les mesures recueillies.

Cette attitude sera définie, par exemple, par l'orientation d'un trièdre trirectangle lié à la fusée par rapport à un trièdre de référence fixe (qui pourra être simplement rapporté à la Terre pour les fusées-sondes explorant l'atmosphère), le premier trièdre étant repéré par ses angles d'Euler, φ, ψ et θ.

Afin de déterminer cette attitude, nous avons placé dans les *Véroniques* tirées lors de la campagne de février 1961 trois capteurs magnétiques dont les axes constituaient un trièdre orthogonal, l'un de ces axes étant parallèle à l'axe de révolution de l'engin. Ces capteurs magnétiques consistent en un petit solénoïde, à noyau magnétique et à deux enroulements; le primaire est parcouru par un courant de 5 000 Hz qui sature le noyau; il apparaît dans le secondaire une tension de fréquence double qui, après diverses transformations dans les circuits électroniques, donne un signal correspondant à la composante du vecteur champ magnétique suivant l'axe du solénoïde. Bien entendu, un étalonnage est nécessaire. Ces capteurs sont placés dans la pointe de l'engin, en stratifié de verre. Ils permettent de connaître de façon continue la projection du vecteur champ magnétique terrestre sur les trois axes orthogonaux liés à la fusée. La trajectoire étant connue, à chaque instant on a le champ magnétique en grandeur et direction, donc ses projections sur le système lié à la Terre. On connaît aussi les directions des trois axes du trièdre lié à la fusée, à l'instant zéro. Le dépouillement des mesures permet de tracer la courbe des variations de la projection du champ magnétique sur chaque axe tout le long de la trajectoire, donc de connaître aussi la variation entre deux points aussi voisins qu'on veut, ou encore de connaître la dérivée.

Un premier examen rapide des courbes obtenues fait apparaître diverses données intéressantes : le mouvement devenant sensiblement périodique après la fin de la combustion, on détermine immédiatement la période de la rotation propre de l'engin autour de son axe de révolution, la période de précession de cet axe autour d'une direction fixe dans l'espace, et même,

dans certains cas favorables, la direction de l'axe de l'engin (par exemple quand elle coïncide avec la direction du champ terrestre); ces courbes permettent de voir si la pointe de l'engin a toujours été tournée vers le haut et à quel moment se produisent des culbutes; enfin les irrégularités de la propulsion sont très apparentes, ce qui n'empêche pas la courbe (en raison de l'inertie de la fusée) d'être continue depuis la mise à feu jusqu'à la retombée dans les basses couches de l'atmosphère.

C'est ainsi que pour le tir de la fusée V 27, le 11 février 1961, la vitesse de rotation propre était d'environ 55 t/mn, la période de précession 86 s et le demi-angle du cône de précession compris entre 20 et 25°. Elle s'est toujours présentée le nez pointant vers le haut jusqu'à la rentrée dans les couches denses, c'est-à-dire vers 45 km.

Mais nous ne pouvons nous contenter de ces données qualitatives et notre but est de déterminer à chaque instant la position de l'engin par rapport aux axes liés à la Terre au moyen des angles d'Euler du trièdre lié à la fusée.

Pour cela nous écrivons les relations entre les projections du vecteur champ magnétique sur les axes d'un trièdre de directions fixes liées à la Terre et les projections du même vecteur sur les axes liés à la fusée. Nous possédons ces 6 données numériques en grandeur et en signe et nous voulons en déduire φ, ψ et θ.

Or on sait que dans les cas discrets, le calcul de ces angles conduit à une indétermination. Elle peut être levée en effectuant le calcul de proche en proche à partir de l'instant zéro grâce à la dérivée, en tenant compte du fait qu'aucune variation brusque ne se présente sur les enregistrements.

Le calcul lui-même est assez laborieux; on peut le simplifier en introduisant les transformations de Klein et Sommerfeld ou en utilisant la théorie des quaternions de Hamilton ([1]).

Voyons maintenant quelles limitations les conditions pratiques imposent à la précision des résultats.

La précision avec laquelle le champ magnétique terrestre est connu est une première limitation; au sol, il est déterminé à quelques minutes près en direction et au moins à 1/1000e près en intensité. En altitude, on peut admettre que le champ est calculable en l'assimilant à celui d'un dipôle; en effet les récentes mesures obtenues dans une fusée *Aerobee* ([2]) montrent que l'écart entre le champ calculé et observé entre 50 et 230 km est de l'ordre de 200 γ, le champ total étant de 50 000 γ, soit une erreur possible de 0,4 %. Cette cause d'erreur n'est donc pas importante.

Une autre limitation est due à l'influence du corps de la fusée qui comporte divers aciers et perturbe le champ terrestre; cette perturbation peut être diminuée en éloignant le plus possible les capteurs magnétiques du moteur; nous nous proposons de déterminer expérimentalement la correction à apporter à nos mesures par suite de cet effet.

Une autre cause d'erreur viendrait des effets magnétiques créés par l'échauffement au cours du vol.

Enfin la précision même de la mesure telle que nous la recevons au sol après transmission est la plus grande cause d'erreur, 10 % environ, ainsi que celle qu'on peut faire en traçant la tangente à la courbe, qu'on peut évaluer à 1 %.

Précisons, pour déterminer, que notre calcul est valable pour toute la durée du vol, temps de propulsion compris, en raison de la continuité de la mesure magnétique.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) F. KLEIN et SOMMERFELD, *Theorie des Kreisels*, 1, 1910.

(2) R. HUTCHINSON et B. SHUMAN, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 2687.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, 1, quai Branly, Paris.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie des connexions spinorielles déduites de connexions euclidiennes.* Note (*) de M. **Tran van Tan**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude de la géométrie spinorielle sur un espace-temps muni d'une connexion euclidienne (avec torsion). Identités de Bianchi et Ricci correspondantes.

1. Sur une variété espace-temps V_4 munie de la métrique hyperbolique normale $g_{\alpha\beta}$, on considère exclusivement les repères orthonormés, éléments de l'espace fibré principal $\mathcal{E}(4)$ de groupe structural le groupe de Lorentz L (4). On supposera que V_4 admet des champs spinoriels.

Si $A = (A_\alpha^{\lambda'}) \in L(4)$, les composantes du champ spinoriel contravariant $\psi(x)$ $(x \in V_4)$ et de son adjoint de Dirac $\overline{\psi}(x)$ covariant se transforment par les opérateurs matriciels Λ et Λ^{-1} $[\Lambda \in \mathrm{spin}(4)]$ reliés à A par la relation

$$\Lambda\gamma^\alpha\Lambda^{-1} = A_{\lambda'}^\alpha\,\gamma^{\lambda'}. \tag{1}$$

2. La variété V_4 est supposée munie d'une *connexion euclidienne* $\omega = (\omega_\beta^\alpha)$ de coefficients $C_{\beta\rho}^\alpha$ par rapport aux repères indiqués.

La correspondance $A \to \Lambda \in \mathrm{Spin}(4)$ nous permet de déterminer une connexion spinorielle définie par la 1-forme σ, à valeurs dans l'algèbre de Lie de Spin (4); cette connexion peut être représentée dans deux voisinages u, v par deux formes locales σ_u, σ_v satisfaisant à la relation

$$\sigma_v = \Lambda_v^{-1\,u}\sigma_u\Lambda_v{}^u + \Lambda_v^{-1\,u}\,d\Lambda_v{}^u. \tag{2}$$

A la connexion euclidienne de V_4 est associée une connexion spinorielle définie [1] par la 1-forme

$$\sigma = \frac{1}{4}\,\omega^\alpha{}_\beta\,\gamma_\alpha\gamma^\beta.$$

Nous remarquons que *le tenseur-spineur dérivée covariante de* γ^α *est nul* [2], résultat dû à Bargmann pour une connexion riemannienne.

3. Étudions la différentielle extérieure des matrices σ. De (2) on déduit la relation

$$d\sigma_v + \sigma_v \wedge \sigma_v = \Lambda_u{}^v(d\sigma_u + \sigma_u \wedge \sigma_u)\Lambda_v{}^u.$$

Posons

$$\Omega_u = d\sigma_u + \sigma_u \wedge \sigma_u. \tag{3}$$

Les Ω_u qui satisfont à la relation

$$\Omega_v = \Lambda_v^{-1\,u}\Omega_u\Lambda_v{}^u$$

et qui ont pour éléments :

$$\Omega_b^a = d\sigma_b^a + \sigma_r^a \wedge \sigma_b^r \quad (^3)$$

définissent sur l'espace fibré des repères spinoriels une 2-forme une fois contravariante, une fois covariante.

Nous poserons

$$(4) \qquad \Omega^a_b = \frac{1}{2} P^a_{b,\lambda\mu} \theta^\lambda \wedge \theta^\mu \qquad (P^a_{b,\lambda\mu} = -P^a_{b,\mu\lambda}).$$

On donne à Ω le nom de forme de courbure et au tenseur spineur associé de composantes $P^a_{b,\lambda\mu}$ celui de tenseur-spineur de courbure.

De (3) et de (4) on déduit l'expression explicite des composantes du tenseur spineur de courbure :

$$P^a_{b,\lambda\mu} = \partial_\lambda \sigma^a_{b\mu} - \partial_\mu \sigma^a_{b\lambda} + \sigma^a_{r\lambda}\sigma^r_{b\mu} - \sigma^a_{r\mu}\sigma^r_{b\lambda} - \sigma^a_{b\rho}(C^\rho_{\mu\lambda} - C^\rho_{\lambda\mu}) - 2\sigma^a_{b\rho} S^\rho_{\lambda\mu}.$$

Faisons dans cette expression

$$\sigma^a_{b\rho} = \frac{1}{4} C^\alpha_{\beta\rho} \gamma_{\alpha r}^{\ a} \gamma^{\beta r}_{\ b}$$

Nous avons

$$P^a_{b,\lambda\mu} = \frac{1}{4}\left[\partial_\lambda C^\alpha_{\beta\mu} - \partial_\mu C^\alpha_{\beta\lambda} - C^\alpha_{\beta\rho}(C^\rho_{\mu\lambda} - C^\rho_{\lambda\mu}) - C^\alpha_{\beta\rho} S^\rho_{\lambda\mu}\right]\gamma_\alpha \gamma^\beta + I,$$

avec

$$I = \frac{1}{16} C^\alpha_{\rho\lambda} C^\beta_{\sigma\mu} (\gamma_\alpha \gamma^\rho \gamma_\beta \gamma^\sigma - \gamma_\beta \gamma^\sigma \gamma_\alpha \gamma^\rho).$$

En tenant compte de la relation

$$\gamma^\alpha \gamma^\beta + \gamma^\beta \gamma^\alpha = 2 g^{\alpha\beta}$$

que vérifient les matrices de Dirac γ^α, nous avons

$$I = \frac{1}{4}(C^\alpha_{\rho\lambda} C^\rho_{\beta\mu} - C^\alpha_{\rho\mu} C^\rho_{\beta\lambda})\gamma_\alpha \gamma^\beta.$$

Par suite :

$$P^a_{b,\lambda\mu} = \frac{1}{4}\left[\partial_\lambda C^\alpha_{\beta\mu} - \partial_\mu C^\alpha_{\beta\lambda} - C^\alpha_{\beta\rho}(C^\rho_{\mu\lambda} - C^\rho_{\lambda\mu}) - C^\alpha_{\beta\rho} S^\rho_{\lambda\mu} + C^\alpha_{\rho\lambda} C^\rho_{\beta\mu} - C^\alpha_{\rho\mu} C^\rho_{\beta\lambda}\right]\gamma_\alpha \gamma^\beta.$$

Si $R^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ désignent les composantes du tenseur de courbure de la connexion euclidienne, nous avons la relation

$$(5) \qquad P^a_{b,\lambda\mu} = \frac{1}{4} R^\alpha_{\beta,\lambda\mu} \gamma_{\alpha r}^{\ a} \gamma^{\beta r}_{\ b}.$$

4. Prenons les différentielles extérieures des deux membres de (3). Puisque $d(d\sigma_u) = 0$, il vient

$$d\Omega_u = d\sigma_u \wedge \sigma_u - \sigma_u \wedge d\sigma_u,$$

soit, en remplaçant $d\sigma_u$ par sa valeur tirée de (3),

$$(6) \qquad d\Omega_u = \Omega_u \wedge \sigma_u - \sigma_u \wedge \Omega_u.$$

Sous forme explicite nous avons :

$$d\Omega^a_b = \Omega^a_r \wedge \sigma^r_b - \sigma^a_r \wedge \Omega^r_b.$$

Ce sont les identités de Bianchi qui, en repères orthonormés, s'écrivent explicitement :

$$[\partial_\nu P^a_{b,\lambda\mu} - P^a_{r,\lambda\mu}\sigma^r_{b\nu} + P^r_{b,\lambda\mu}\sigma^a_{r\nu}]\, \theta^\lambda \wedge \theta^\mu \wedge \theta^\nu = 0.$$

En tenant compte de l'expression de la dérivée covariante du tenseur spineur de courbure, on a

$$(7) \qquad \nabla_\nu P^a_{b,\lambda\mu} + \nabla_\lambda P^a_{b,\mu\nu} + \nabla_\mu P^a_{b,\nu\lambda} = 2 S^\rho_{\nu\lambda} P^a_{b,\rho\mu} + 2 S^\rho_{\lambda\mu} P^a_{b,\rho\nu} + 2 S^\rho_{\mu\nu} P^a_{b,\rho\lambda}.$$

Remarquons que nous pouvons obtenir (7) en multipliant simplement à droite l'identité de Bianchi écrite pour les composantes du tenseur de courbure de la connexion euclidienne ω par $(1/4)\gamma_\alpha\gamma^\beta$, ceci en tenant compte de (5) et du fait que :

$$\nabla P^a_{b,\lambda\mu} = \frac{1}{4} \nabla R^\alpha_{\beta,\lambda\mu} \gamma_{\alpha r}^{\ a} \gamma^{\beta r}_{\ \ b}.$$

5. Dans un voisinage u rapporté à des repères orthonormés, considérons un champ spinoriel covariant de composantes Φ. Nous avons :

$$\nabla_\mu \Phi_a = \partial_\mu \Phi_a - \sigma^r_{a\mu} \Phi_r.$$

La dérivée covariante de ce tenseur s'écrit :

$$(8) \qquad \nabla_\lambda \nabla_\mu \Phi_a = \partial_{\lambda\mu} \Phi_a - (\partial_\lambda \sigma^r_{a\mu} + \sigma^k_{a\mu}\sigma^r_{k\lambda})\, \Phi_r - \sigma^k_{a\mu} \nabla_\lambda \Phi_k - \sigma^k_{a\lambda} \nabla_\mu \Phi_k - C^\rho_{\mu\lambda} \nabla_\rho \Phi_a.$$

Échangeons les indices λ et μ, nous avons

$$(9) \qquad \nabla_\mu \nabla_\lambda \Phi_a = \partial_{\mu\lambda} \Phi_a - (\partial_\mu \sigma^r_{a\lambda} + \sigma^k_{a\lambda}\sigma^r_{k\mu})\, \Phi_r - \sigma^k_{a\lambda} \nabla_\mu \Phi_k - \sigma^k_{a\mu} \nabla_\lambda \Phi_k - C^\rho_{\lambda\mu} \nabla_\rho \Phi_a.$$

En retranchant membre à membre (8) et (9) nous établissons :

$$(10) \qquad \nabla_\lambda \nabla_\mu \Phi_a - \nabla_\mu \nabla_\lambda \Phi_a = -P^r_{a,\lambda\mu} \Phi_r + 2 S^\rho_{\lambda\mu} \nabla_\rho \Phi_a.$$

En généralisant ce qui précède, nous avons l'identité connue sous le nom d'identité de Ricci :

$$(\nabla_\lambda \nabla_\mu - \nabla_\mu \nabla_\lambda)\, t^{a_1 \dots a_q}_{b_1 \dots b_p} = -\sum_i P^r_{b_i,\lambda\mu} t^{a_1 \dots \dots \dots a_q}_{b_1 \dots r \dots b_p} + \sum_j P^{a_j}_{r,\lambda\mu} t^{a_1 \dots r \dots a_q}_{b_1 \dots \dots \dots b_p} + 2 S^\rho_{\lambda\mu} \nabla_\rho t^{a_1 \dots a_q}_{b_1 \dots b_p}.$$

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3742.

(2) Conséquence de la relation (2) de la Note de Lichnerowicz précitée.

(3) Les indices grecs sont les indices tensoriels et les indices latins, les indices spinoriels.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Établissement de l'équation générale de relaxation de vibration d'un gaz diatomique en tenant compte de l états excités.* Note (*) de Mme **Magdeleine Huetz-Aubert**, MM. **Dang Ngoc Minh** et **Jacques Huetz**, présentée par M. René Thiry.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons proposé une expression générale du temps de relaxation de vibration des gaz diatomiques en considérant l états excités; nous avons montré que dans les deux cas particuliers ($l=1$ et $l\to\infty$) cette expression redonnait les résultats admis. Nous nous proposons maintenant d'établir l'équation générale de la relaxation en supposant l'existence de l états excités.

Les populations des différents niveaux à l'équilibre sont données par :

$$n_i^0=\frac{K^i N}{\sum\limits_{j=0}^{j=l} K^j}\qquad (i=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,l),\tag{1}$$

avec

$$K=\frac{k_{01}}{k_{10}}.$$

Après une perturbation, nous avons :

$$\left\{\begin{aligned}
-\frac{\partial n_0}{\partial t}&=k_{01}n_0-k_{10}n_1,\\
-\frac{\partial n_1}{\partial t}&=(k_{10}+k_{12})n_1-k_{01}n_0-k_{21}n_2,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
-\frac{\partial n_j}{\partial t}&=(k_{j,j-1}+k_{j,j+1})n_j-k_{j-1,j}n_{j-1}-k_{j+1,j}n_{j+1},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
-\frac{\partial n_{l-1}}{\partial t}&=(k_{l-1,l-2}+k_{l-1,l})n_{l-1}-k_{l-2,l-1}n_{l-2}-k_{l,l-1}n_l,\\
-\frac{\partial n_l}{\partial t}&=k_{l,l-1}n_l-k_{l-1,l}n_{l-1}
\end{aligned}\right.\tag{2}$$

Multiplions les $\partial n_j/\partial t$ par $(j+1/2)$ et ajoutons membre à membre :

$$-\frac{\partial\sum\limits_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j}{\partial t}=-n_0k_{01}+n_1[k_{10}-k_{12}]+\ldots+n_j[k_{j,j-1}-k_{j,j+1}]+\ldots+n_lk_{l,l-1}.\tag{3}$$

En utilisant les relations :

$$k_{j,j-1}=jk_{10}\qquad\text{et}\qquad k_{j,j+1}=(j+1)k_{01},$$

(3) devient :

$$-\frac{\partial\sum\limits_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j}{\partial t}=-n_0k_{01}+n_1[k_{10}-2k_{01}]+\ldots+n_j[jk_{10}-(j+1)k_{01}]+\ldots+n_l lk_{10}\tag{4}$$

qui s'écrit aussi :

$$-\frac{\partial \sum_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j}{\partial t} = k_{10}\left[\sum_{j=0}^{j=l} j n_j - \mathrm{K}\sum_{j=0}^{j=l} j n_{j-1}\right]$$

ou encore :

$$(5)\qquad -\frac{\partial \sum_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j}{\partial t} = k_{10}(1-\mathrm{K})\sum_{j=0}^{j=l} j n_j - k_{10}\mathrm{KN} + k_{10}\mathrm{K}(l+1)n_l.$$

Introduisons l'expression de τ indiquée dans une Note antérieure [1] :

$$(6)\qquad \tau = \frac{1}{k_{10}}\,\frac{\sum_{j=1}^{j=l} j\mathrm{K}^{j-1}}{\sum_{j=0}^{j=l} \mathrm{K}^{j}}.$$

En remplaçant dans (5) k_{10} par son expression tirée de (6), (5) se transforme en :

$$(7)\qquad -\frac{\partial \sum_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j}{\partial t} = \frac{1}{\tau}\left[\frac{\sum_{j=1}^{j=l} j\mathrm{K}^{j-1}(1-\mathrm{K})\sum_{j=0}^{j=l} j n_j}{\sum_{j=0}^{j=l}\mathrm{K}^j} - \mathrm{N}\frac{\sum_{j=0}^{j=l} j\mathrm{K}^j}{\sum_{j=0}^{j=l}\mathrm{K}^j} + (l+1)n_l\frac{\sum_{j=0}^{j=l} j\mathrm{K}^j}{\sum_{j=0}^{j=l}\mathrm{K}^j}\right].$$

Faisons apparaître les quantités :

$$(8)\qquad \frac{\mathrm{E}_s}{h\nu} = \sum_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{E}_s(\theta)}{h\nu} = \sum_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j^0$$

qui sont respectivement l'énergie de vibration instantanée et l'énergie de vibration du gaz qui serait en équilibre à la température de translation θ, à l'instant considéré.

Remarquons que :

$$\frac{\sum_{j=1}^{j=l} j\mathrm{K}^{j-1}}{\sum_{j=0}^{j=l}\mathrm{K}^j} = \frac{1}{1-\mathrm{K}}\left[1 - \frac{(l+1)\mathrm{K}^l}{\sum_{j=0}^{j=l}\mathrm{K}^j}\right],$$

(7) s'écrit :

$$(9)\qquad -\frac{\partial \sum_{j=0}^{j=l}\left(j+\frac{1}{2}\right)n_j}{\partial t} = \frac{1}{\tau}\left[\sum_{j=0}^{j=l} jn_j - \frac{(l+1)K^l\sum_{j=0}^{j=l} jn_j}{\sum_{j=0}^{j=l}K^j} - N\frac{\sum_{j=0}^{j=l} jK^j}{\sum_{j=0}^{j=l}K^j} + (l+1)n_l\frac{\sum_{j=0}^{j=l} jK^j}{\sum_{j=0}^{j=l}K^j}\right]$$

ou, en tenant compte de (8) et de (1) :

$$(10)\qquad -\frac{\partial E_s}{\partial t} = \frac{1}{\tau}[E_s - E_s(0) - A],$$

avec :

$$\frac{A}{h\nu} = (l+1)\frac{\sum_{j=0}^{j=l} j[K^l n_j - K^j n_l]}{\sum_{j=0}^{j=l}K^j}.$$

On reconnaît en (10) l'équation de Landau-Teller [2], modifiée par l'introduction du terme A dans la parenthèse et obtenue ici en adoptant pour τ l'expression (6) que nous avions proposée [1] pour le temps de relaxation d'un gaz avec l états excités. Quant au terme A, remarquons qu'il s'annule dans les deux cas particuliers envisagés par Kneser [3] et Landau-Teller [2] :

$$l=1,\qquad A = 2h\nu\frac{Kn_1 - Kn_1}{1+K} = 0,$$

$l \to \infty$, $A \to 0$ car $\sum_{j=0}^{j=\infty} jn_j = (E_s/h\nu) - (1/2)\,N$ est une série convergente et lK^l de même que ln_l tendent vers zéro.

Nous verrons dans une prochaine note quelle interprétation physique on peut donner à A et à l'expression mathématique de τ.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) Mme Huetz-Aubert, M. Dang Ngoc Minh, M. J. Huetz, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2040.

(2) L. Landau et E. Teller, *Physik. Z. Sowjetunion*, 11, 1937, p. 18.

(3) H. O. Kneser, *Ann. Physik*, 16, 1933, p. 360; A. J. Rutgers, *Ann. Physik*, 16, 1933, p. 350.

(Département de Mécanique, Faculté des Sciences, Paris.)

RELATIVITÉ. — *Équations de mouvement en théorie pentadimensionnelle de Kaluza-Klein.* Note (*) de Mme **Aline Surin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans de précédentes Notes [1] (dont nous garderons les notations), nous avons montré que les équations de mouvement de particules chargées en théorie de Jordan-Thiry, en première approximation, sont en désaccord avec l'électromagnétisme classique.

Aussi nous proposons-nous d'établir ici les équations de mouvement de particules chargées, en théorie de Kaluza-Klein [2], par la méthode des singularités. Rappelons que le cadre géométrique de la théorie de Kaluza-Klein est celui de la théorie de Jordan-Thiry, avec ξ égal à 1. Les équations de champ du cas extérieur s'écrivent alors :

$$S^{ij} = 0, \qquad S^{i0} = 0.$$

Nous constatons que la méthode des singularités [1], établie en théorie de Jordan-Thiry, se traduit alors immédiatement en théorie de Kaluza-Klein.

Les équations de mouvement de la $k^{\text{ième}}$ particule s'écrivent

$$\sigma^{\alpha} \equiv \lim_{r_k \to 0} \int_{(S_k)} S^{\alpha M} \frac{x^M - \xi_k^M}{r_k} dS = 0.$$

Dans l'espace euclidien à trois dimensions, (S_k) est la sphère de centre la $k^{\text{ième}}$ particule, de coordonnées (ξ_k^M) et de rayon r_k arbitrairement petit.

1. *Solution des équations de champ, en coordonnées isothermes.* — Nous ne rappellerons pas les hypothèses faites sur la métrique. Ce sont celles énoncées en théorie de Jordan-Thiry [1]. En première approximation, les calculs [1] ont déjà été faits en théorie de Jordan-Thiry; il suffit d'ajouter la condition $\xi = 1$ et de supprimer la 15e équation de champ. En première approximation, les équations de mouvement sont les équations classiques de l'Électromagnétisme.

En deuxième approximation, les équations de champ sont des équations de Laplace avec deuxième membre. Pour les résoudre, on en cherche une solution particulière à laquelle on ajoute la solution de l'équation sans second membre. L'hypothèse consiste à choisir cette dernière solution de la forme $\sum_{s=1}^{N} \alpha_s/r_s$, α_s étant des fonctions arbitraires de t. Les calculs sont menés en utilisant les densités tensorielles $\Gamma^{\alpha\beta}$. $\Gamma^{\alpha\beta}_{(p)}$ désigne le coefficient de $1/c^p$ dans le développement limité de $\Gamma^{\alpha\beta}$ par rapport à $\lambda = 1/c$.

Les résultats sont les suivants :

$$
(\mathrm{I})\quad\left\{\begin{array}{ll}
\Gamma^{00} = - & 1 - 2\,\mathrm{U}\lambda^2 + \Gamma^{00}_{(4)}\lambda^4 + \mathrm{O}(\lambda^6),\\
\Gamma^{44} = & 1 + 4\,\mathrm{U}\lambda^2 + \Gamma^{44}_{(4)}\lambda^4 + \mathrm{O}(\lambda^6),\\
\Gamma^{4\mathrm{A}} = & \alpha_{4\mathrm{A}}\lambda^3 + \Gamma^{4\mathrm{A}}_{(5)}\lambda^5 + \mathrm{O}(\lambda^7),\\
\Gamma^{04} = & 2\,\mathrm{V}\lambda^2 + \Gamma^{04}_{(4)}\lambda^4 + \mathrm{O}(\lambda^6),\\
\Gamma^{0\mathrm{A}} = & -\alpha_{0\mathrm{A}}\lambda^3 + \Gamma^{0\mathrm{A}}_{(5)}\lambda^5 + \mathrm{O}(\lambda^7),\\
\Gamma^{\mathrm{AB}} = & -\delta^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}} + \Gamma^{\mathrm{AB}}_{(4)}\lambda^4 + \mathrm{O}(\lambda^6).
\end{array}\right.
$$

On a posé

$$
\mathrm{U} = \sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \frac{\mathrm{G}m_s}{r_s}, \qquad \mathrm{V} = \sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \frac{\sqrt{\mathrm{G}}e_s}{r_s};
$$

$$
\alpha_{0\mathrm{A}} = -2\sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \frac{\sqrt{\mathrm{G}}e_s\dot{\xi}^{\mathrm{A}}_s}{r_s}, \qquad \alpha_{4\mathrm{A}} = 4\sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \frac{\mathrm{G}m_s\dot{\xi}^{\mathrm{A}}_s}{r_s};
$$

$$
\Gamma^{44}_{(4)} = \sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \frac{\mathrm{A}^{44}_s}{r_s} + 2\sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \mathrm{G}m_s\,\partial_{t^2} r_s - \mathrm{V}^2 + 7\,\mathrm{U}^2,
$$

$$
\Gamma^{04}_{(4)} = \sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \frac{\mathrm{A}^{04}_s}{r_s} + \sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \sqrt{\mathrm{G}}e_s\,\partial_{t^2} r_s + 6\,\mathrm{UV},
$$

$$
\begin{aligned}
\Gamma^{\mathrm{A}4}_{(5)} = {} & 2\sum_{s=1}^{\mathrm{N}} \mathrm{G}m_s\,\partial_{t^2}(\dot{\xi}^{\mathrm{A}}_s r_s) + \frac{7(\mathrm{G}m_k)^2 - \mathrm{G}e_k^2}{r_k^2}\dot{\xi}^{\mathrm{A}}_k + [(\mathrm{G}m_k)^2 - \mathrm{G}e_k^2]\,\partial_{\mathrm{A}} r_k\,\partial_t \frac{1}{r_k}\\
& + 2\,\partial_{\mathrm{B}} r_k \sum_{q\neq k} \tilde{\partial}_{\mathrm{B}} \left(\frac{4\,\mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q - \mathrm{G}e_k e_q}{r_q}\right)(\dot{\xi}^{\mathrm{A}}_k + \dot{\xi}^{\mathrm{A}}_q)\\
& + 2\,\partial_{\mathrm{B}} r_k \sum_{q\neq k} \tilde{\partial}_{\mathrm{A}} \frac{1}{r_q}\left[\dot{\xi}^{\mathrm{B}}_q(\mathrm{G}e_k e_q - 4\,\mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q) + 3\,\mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q\dot{\xi}^{\mathrm{B}}_k\right]\\
& + 2\,\partial_{\mathrm{A}} r_k \sum_{q\neq k} \tilde{\partial}_{\mathrm{B}} \frac{1}{r_q}\left[\dot{\xi}^{\mathrm{B}}_k(\mathrm{G}e_k e_q - 4\,\mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q) + 3\,\mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q\dot{\xi}^{\mathrm{B}}_q\right] + \frac{\mathrm{A}^{4\mathrm{A}}_k}{r_k} + f(x^1, x^2, x^3, x^4).
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Gamma^{\mathrm{AB}}_{(4)} = {} & [\mathrm{G}e_k^2 - (\mathrm{G}m_k)^2]\,\partial_{\mathrm{A}} r_k\,\partial_{\mathrm{B}} \frac{1}{r_k} + 2\,\partial_{\mathrm{A}} r_k \sum_{q\neq k} \tilde{\partial}_{\mathrm{B}} \frac{1}{r_q}[\mathrm{G}e_k e_q - \mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q]\\
& + 2\,\partial_{\mathrm{B}} r_k \sum_{q\neq k} \tilde{\partial}_{\mathrm{A}} \frac{\mathrm{G}e_k e_q - \mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q}{r_q}\\
& + 2\,\delta^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}\,\partial_{\mathrm{C}} r_k \sum_{q\neq k} \tilde{\partial}_{\mathrm{C}} \frac{\mathrm{G}m_k\mathrm{G}m_q - \mathrm{G}e_k\mathrm{G}e_q}{r_q} + \frac{\mathrm{A}^{\mathrm{AB}}_k}{r_k} + g(x^1, x^2, x^3, x^4),
\end{aligned}
$$

$f(x_1, x^2, x^3, x^4)$ est une fonction bornée au voisinage de la $k^{\text{ième}}$ particule, ainsi que ses dérivées premières. Ses dérivées secondes sont de la forme $\mathrm{F}(x^1, x^2, x^3, x^4)/r_k$, F étant une fonction bornée au voisinage de la $k^{\text{ième}}$ particule.

La fonction g a les mêmes propriétés que la fonction f.

$A_s^{\alpha\beta}$ sont des fonctions de t qu'on détermine à partir des conditions d'isothermie et de $\sigma^4(5) = 0$:

$$A_k^{AB} = 4\,Gm_k\,\dot\xi_k^A\,\dot\xi_k^B,$$
$$a_k^{BB} = 4\,Gm_k\,\dot\xi_k^B\,\dot\xi_k^B - 2\sum_{q\neq k}\frac{Gm_k\,Gm_q - Ge_k\,Ge_q}{r_{qk}},$$
$$A_k^{44} = 2\left[Gm_k\,\dot\xi_k^B\,\dot\xi_k^B - \sum_{q\neq k}\frac{Gm_k\,Gm_q - Ge_k e_q}{r_{qk}}\right] + C,$$
$$A_k^{4A} = 2\,Gm_k\,\dot\xi_k^A\,\dot\xi_k^B\,\dot\xi_k^B + \left[\sum_{q\neq k}\frac{12\,Gm_k\,Gm_q}{r_{qk}} + D\right]\dot\xi_k^A,$$
$$A_k^{04} = \frac{2}{r_{qk}}\left[\sqrt{G}e_q\,Gm_k - \sqrt{G}e_k\,Gm_q\right] + B,$$

B, C, D sont des constantes d'intégration dépendant des conditions initiales.

Du tableau I, on déduit deux tableaux analogues pour $\gamma_{\alpha\beta}$ et $\gamma^{\alpha\beta}$.

2. *Equations de mouvement en deuxième approximation :*

$$\lim_{r_k\to 0}\int_{(S_k)} S^{AM}\,\frac{x_M - \xi_k^M}{r_k}\,dS = 0.$$

Nous terminons les calculs pour deux particules P_k et P_q de masses respectives m_k, m_q et de charges respectives e_k, e_q.

Les équations de mouvement de la particule P_k sont alors :

$$Gm_k\ddot\xi_k^A - Gm_k\,Gm_q\,\frac{\partial}{\partial\xi_k^A}\,\frac{1}{r}$$
$$= \frac{1}{c^2}\Bigg\{3\,Gm_k Gm_q\,\dot\xi_k^A\,\dot\xi_q^B + (Ge_k e_q - 4\,Gm_k Gm_q)\,(\dot\xi_k^A\,\dot\xi_q^B + \dot\xi_k^A\,\dot\xi_k^B - \dot\xi_q^A\,\dot\xi_k^B)\,\frac{\partial}{\partial\xi_k^B}\,\frac{1}{r}$$
$$+\Bigg[\left(Gm_k Gm_q + \frac{1}{2}\,Ge_k e_q\right)\dot\xi_k^B\,\dot\xi_k^B$$
$$+\frac{3}{2}\,Gm_k Gm_q\,\dot\xi_q^B\,\dot\xi_q^B + (Ge_k e_q - 4\,Gm_k Gm_q)\,\dot\xi_k^B\,\dot\xi_q^B + A\Bigg]\frac{\partial}{\partial\xi_k^A}\,\frac{1}{r}$$
$$+\Bigg[-Gm_k Gm_q\,(5\,Gm_k + 4\,Gm_q) + Ge_k e_q\,(3\,Gm_k + 5Gm_q)$$
$$- Ge_q^2\,Gm_k - Ge_k^2\,Gm_q - \frac{(Ge_q e_k)^2}{Gm_q}\Bigg]\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial\xi_k^A}\,\frac{1}{r}$$
$$+\frac{1}{2}\,(Gm_k\,Gm_q - Ge_k\,e_q)\,\dot\xi_k^B\,\dot\xi_k^C\,\frac{\partial^3 r}{\partial\xi_k^A\,\partial\xi_k^B\,\partial\xi_k^C}\Bigg\} + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

(ξ_q^M) désignent les coordonnées de P_k, ξ_q^M celles de P_q. Les indices B et C sont sommés de 1 à 3; A est une constante dépendant des conditions initiales :

$$r = \sqrt{(\xi_k^1 - \xi_q^1)^2 + (\xi_k^2 - \xi_q^2)^2 + (\xi_k^3 - \xi_q^3)^2}.$$

On vérifie que pour des particules non chargées ($e_k = e_q = 0$), les équations de mouvement sont celles établies en Relativité Générale, par la méthode des singularités.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) A. Surin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2279; 250, 1960, p. 1805.

(2) Kaluza-Sitz, *Preuss. Akak. Wiss.*, 1921, p. 1966; O. Klein, *Z. Physik*, 37, 1926, p. 895.

RELATIVITÉ. — *Corpuscules mouvants et rayonnants en Relativité générale.* Note (*) de M. **Jean Hély**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Introduction de modèles nouveaux de particules chargées, rayonnantes et de mouvement varié, dans la dynamique de la Relativité générale.

1. Soit une fonction l des x^α, de dérivées premières et secondes l_α et $l_{\alpha\beta}$, telle que

$$\sum_\alpha l_\alpha l_\alpha \equiv l_\alpha l_\alpha = 0, \qquad 2 l_{\alpha\beta} = l_{\gamma\gamma}(1_{\alpha\beta} - l_\alpha m_\beta - m_\alpha l_\beta), \qquad \text{avec} \quad l_\alpha m_\alpha = 1.$$

On démontre que

$$\partial_\beta l_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2}(l_{\alpha\alpha})^2 m_\beta :: l_\beta, \qquad \partial_\beta\left(\frac{2}{l_{\alpha\alpha}}\right) - m_\beta = \frac{\rho}{2} l_\beta.$$

d'où, si

$$r \equiv \frac{2}{l_{\alpha\alpha}}, \qquad r_\alpha \equiv \partial_\alpha r, \qquad r_\gamma r_\gamma \equiv \overline{r}^2, \qquad m_\gamma m_\gamma \equiv \overline{m}^2:$$

$$r l_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} - l_\alpha r_\beta - r_\alpha l_\beta + \rho l_\alpha l_\beta,$$

$$\overline{m}^2 = \left(r_\alpha - \frac{\rho}{2} l_\alpha\right)\left(r_\alpha - \frac{\rho}{2} l_\alpha\right) = \overline{r}^2 - \rho \qquad \text{car} \quad l_\alpha r_\alpha = l_\alpha \partial_\alpha\left(\frac{2}{l_{\beta\beta}}\right) = 1.$$

Il vient aussi : $l_\alpha \partial_\alpha (\overline{m}^2/r) = 0$, et des égalités

$$\partial_\alpha l_{\alpha\beta} = \partial_\alpha\left(\frac{1_{\alpha\beta} - l_\alpha r_\beta - r_\alpha l_\beta + \rho l_\alpha l_\beta}{r}\right) \qquad \text{et} \qquad l_\alpha r_\alpha = 1,$$

on peut alors déduire que

$$\partial^2_{\alpha\alpha} r \equiv r_{\alpha\alpha} = \frac{\overline{r}^2 + \rho}{r} + l_\alpha \partial_\alpha \rho, \qquad l_\alpha \partial_\alpha\left(\frac{\overline{r}^2 - \rho}{r}\right) = \frac{1}{r}\left(\frac{\overline{r}^2 - \rho}{r} - l_\alpha \partial_\alpha \rho\right) = 0,$$

$$r_{\alpha\alpha} = \frac{2\overline{r}^2}{r}, \qquad \partial^2_{\alpha\alpha} l_{\beta\beta} = \partial^2_{\alpha\alpha}\left(\frac{2}{r}\right) = \frac{-2 r_{\alpha\alpha}}{r^2} + \frac{4\overline{r}^2}{r^3} = 0.$$

2. a désignant une fonction quelconque de r et de l, posons maintenant :

$$E_{\alpha\beta} = \left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(ra - \frac{r^2}{2}\frac{\partial a}{\partial r}\right)\right]^{\frac{1}{2}} (l_\alpha r_\beta - l_\beta r_\alpha).$$

Un long calcul montre que le modèle d'univers de tenseur métrique $g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + 2\, a l_\alpha l_\beta$, où $1_{\alpha\beta}$ représente la matrice-unité, a pour tenseur de Ricci :

$$R_{\alpha\beta} = 2 E_{\gamma\alpha} g^{\gamma\delta} E_{\delta\beta} - (E^{\gamma\delta} E_{\gamma\delta}) \frac{g_{\alpha\beta}}{2} + \left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(ra + \frac{r^2}{2}\frac{\partial a}{\partial r}\right)\right] g_{\alpha\beta}$$
$$+ \frac{2}{r}\left[\frac{\partial a}{\partial l} + \left(\frac{\partial a}{\partial r} - \frac{2a}{r}\right)(\overline{r}^2 - \rho)\right] l_\alpha l_\beta, \qquad \text{avec} \quad E^{\gamma\delta} E_{\gamma\delta} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial a}{\partial r} - 2ra\right).$$

Il appert que le modèle d'univers obtenu comporte :

a. Un champ électrique d'intensité E et un champ magnétique d'intensité H tels que

$$E^2-H^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^2}{2}\frac{\partial a}{\partial r}-ra\right)=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^4}{2}\frac{\partial}{\partial r}\frac{a}{r^2}\right),$$

engendrés par une distribution mouvante d'électricité soumise aux forces électromagnétiques correspondantes et aux forces élastiques dérivant d'un champ de pression P, défini par

$$8\pi P=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^2}{2}\frac{\partial a}{\partial r}+ra\right)=\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\frac{ar^2}{2}\right)$$

(la divergence circulaire du tenseur $E_{\alpha\beta}$ étant par ailleurs nulle).

b. Une énergie rayonnante de densité

$$\frac{l_4^2}{4\pi r}\left[\frac{\partial a}{\partial l}+\left(\frac{\partial a}{\partial r}-\frac{2a}{r}\right)(\bar{r}^2-\rho)\right].$$

Quant à la densité de courant, elle se trouve définie en tout point par le vecteur :

$$j^\alpha=\frac{\partial\left(r^2\sqrt{E^2-H^2}\right)}{4\pi r^2\,\partial r}(\bar{r}^2 l_\alpha-r_\alpha)+\left(\frac{\partial\sqrt{E^2-H^2}}{4\pi\,\partial l}+\sqrt{E^2-H^2}\,\frac{\rho-\bar{r}^2}{2\pi r}\right)l_\alpha.$$

3. Pour obtenir une fonction l telle que

$$l_\alpha l_\alpha=0 \qquad \text{et} \qquad 2l_{\alpha\beta}=l_{\gamma\gamma}(1_{\alpha\beta}-l_\alpha m_\beta-m_\alpha l_\beta), \qquad \text{avec} \quad l_\gamma m_\gamma=1,$$

il suffit de se poser

$$(x^\alpha-f_\alpha)(x^\alpha-f_\alpha)=0,$$

les f_α désignant quatre fonctions arbitraires de l, et de résoudre cette équation par rapport à l.

Si, notamment, $f_\alpha=0$ pour $\alpha\neq 4$ et $-il$ pour $\alpha=4$, il vient

$$(x^1)^2+(x^2)^2+(x^3)^2+(x^4+il)^2=0,$$

d'où

$$l=ix^4+r, \qquad \text{avec} \quad r=\pm\sqrt{(x^1)^2+(x^2)^2+(x^3)^2}=\frac{2}{l_{\alpha\alpha}}, \qquad \rho=\bar{r}^2=1,$$

et l'on retrouve ainsi tous les modèles de particules chargées que nous avons définis antérieurement.

Si, par contre, les fonctions f_α sont quelconques, l'on découvre aisément que

$$x^\alpha-f_\alpha=rl_\alpha, \qquad r=(x^\alpha-f_\alpha)\frac{df_\alpha}{dl}, \qquad l_\alpha\frac{df_\alpha}{dl}=1,$$

$$r_\alpha-\frac{df_\alpha}{dl}=\rho l_\alpha, \qquad \bar{r}^2-\rho=r_\alpha\frac{df_\alpha}{dl}=rl_\alpha\frac{d^2f_\alpha}{dl^2},$$

et il appert que $r\equiv 2/l_{\alpha\alpha}$ est nul tout le long de la ligne d'univers d'équations paramétriques $x^\alpha=f_\alpha(l)$.

Les modèles obtenus décrivent alors des particules chargées rayonnantes et de mouvement varié (vibrantes, voire tournantes, si les f_α oscillent autour de certaines valeurs moyennes, lorsque varie le paramètre l) pourvu que

$$P = \text{Cte} \qquad \text{et} \qquad r^2\sqrt{E^2 - H^2} = k\frac{df_\alpha}{dl}\frac{df_\alpha}{dl}$$

(avec $k = \text{Cte}$) dans tout le domaine réputé extérieur à ces particules (domaine où, par hypothèse, $j^\alpha = 0$ lorsque $d^2 f_\alpha/dl^2 :: df_\alpha/dl$ [1], et $j^\alpha :: l_\alpha$ dans les autres cas).

4. Un calcul direct permet de vérifier que, pour

$$g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + a r^2 l_\alpha l_\beta, \qquad \text{avec} \quad a = \text{Cte}.$$

$R_{\alpha\beta} = 3\, a g_{\alpha\beta}$ comme l'indiquent également les formules précédentes, tandis que

$$l^2 R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = a(l_\mu 1_{\beta\lambda} - l_\lambda 1_{\beta\mu}) = a l^2 (g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda} - g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu});$$

et un calcul d'ailleurs pénible montre que le tenseur $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ est lui-même égal à

$$a(g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda} - g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu}).$$

(*) Séance du 13 novembre 1961.

[1] La ligne d'univers $x^\alpha = f_\alpha(l)$ est alors engendrée par un point mobile de vitesse constante et

$$\frac{\dfrac{df_\alpha}{dl}\dfrac{d^2 f_\alpha}{dl^2}}{\dfrac{df_\alpha}{dl}\dfrac{df_\alpha}{dl}} = \frac{\dfrac{d^2 f_1}{dl^2}}{\dfrac{df_1}{dl}} = \frac{l_\alpha \dfrac{d^2 f_\alpha}{dl^2}}{l_\alpha \dfrac{df_\alpha}{dl}} = \frac{r^2 - \rho}{r}.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Déduction de l'existence de notre « effet inertial de spin »* [5] *à partir des postulats de la théorie de l'électron de Dirac.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'idée que l'impulsion-énergie d'un point matériel doué de spin n'est pas colinéaire à sa quadrivitesse a été avancée pour la première fois, à notre connaissance, par A. Proca [1]. Celle que le tenseur inertial d'un milieu continu doué de spin est asymétrique nous est due [2]; nous avons ainsi justifié axiomatiquement la relation de Tetrode [3] entre la densité de spin de Dirac et le tenseur inertial asymétrique que le calcul lui avait fourni, mais qu'il croyait devoir symétriser pour obtenir le tenseur inertial physique. Ultérieurement, Weyssenhof [4] a retrouvé indépendamment les résultats de Proca et les nôtres propres.

Nous voulons ici *déduire* : 1° l'asymétrie du tenseur inertial physique de la théorie de l'électron de Dirac (tenseur de Tetrode); 2° l'existence corollaire de « l'effet inertial de spin » décrit par nous [5], à partir des postulats fondamentaux A à D suivants de la théorie de Dirac :

A. La densité de probabilité de présence est $\psi^{+}\psi$.

B. La valeur moyenne à l'instant t_0 d'une grandeur $\mathcal{G}$ d'opérateur $\mathcal{G}_{op}$ est

$$\mathcal{G} = \iiint_{t=t_0} \psi^{+}\mathcal{G}_{op}\psi \, dx\, dy\, dz. \tag{1}$$

C. L'opérateur de l'impulsion-énergie est

$$P^{l}_{op} = i\hbar\, \partial^{l} + eA^{l} = \frac{i}{2}\hbar[\partial^{l}] + eA^{l}; \tag{2}$$

$[\partial^{l}] \equiv \overrightarrow{\partial^{l}} - \overleftarrow{\partial^{l}}$, opérateur du courant de Gordon; $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^{4} = ict$; A^{l}, quadripotentiel; $-e$, charge de l'électron (u. é. m.).

D. Interprétation usuelle des densités de la théorie de Dirac.

La déduction annoncée consiste en les sept théorèmes suivants :

I. Soit un nuage électronique contenu par la surface-contour d'un réseau cristallin solide (le cas qui nous intéresse en fait étant celui du ferro-ou du ferrimagnétisme) : *le quadri-courant de Dirac* $j^{k} = -ie\overline{\psi}\gamma^{k}\psi$ *est guidé dans l'espace-temps par le tube engendré par le contour du corps solide considéré.* Cela résulte directement du postulat A et de la conservation du nombre d'électrons enfermés dans le corps (compte tenu des relations connues $\psi^{+}\psi = \overline{\psi}\gamma^{4}\psi$ et $\partial_{k}j^{k} = 0$).

Corollaire. — *La valeur moyenne macroscopique* j^{k}_{0} *de* j^{k} *coïncide en direction avec la quadrivitesse* V^{k} *du corps solide considéré.*

II. *La valeur moyenne à un instant donné, dans le volume* $\mathcal{U}$ *du corps solide, de la projection spatiale* **k** *du courant de Gordon*

$$k^l = \frac{ie}{2\varkappa}\bar{\psi}[\partial^l]\psi - \frac{c^2}{\hbar\varkappa}A^l\bar{\psi}\psi \tag{3}$$

est, dans un cas statique, donnée par la formule

$$\iiint \mathbf{k}\, du = -\iiint \mathbf{rot}\,\mathbf{M}\, du = \iint \mathbf{M} \wedge \mathbf{ds}; \tag{4}$$

cela résulte en effet de la formule de Gordon

$$k^l + \partial_j m^{lj} = j^l \tag{5}$$

qui, pour $l = 1, 2, 3$ et dans un cas statique, s'écrit (compte tenu du théorème I) $\mathbf{k} + \mathbf{rot}\,\mathbf{M} = 0$; $\varkappa$, fréquence propre de l'onde électronique; $m^{ij} = (\mathbf{M}, \mathbf{P})$, densité de polarisation magnéto-électrique; $m^{ij} = (ie/2\varkappa)\bar{\psi}\gamma^{ij}\psi$.

III. *Dans le référentiel propre du courant de Dirac (qui est essentiellement du genre temps) les trois trivecteurs d'espace densité de spin* $\boldsymbol{\sigma}$, *densités de polarisation magnétique* **M** *et électrique* **P** *sont colinéaires.* Cela résulte des identités du type Pauli-Kofink [*voir* ([2]), p. 144, équ. (48)]

$$(\overline{m}^{ik})(j_k) = (\omega_1)(\sigma^i), \qquad (m^{ik})(j_k) = (\overline{\omega}_2)(\sigma^i); \tag{6}$$

les parenthèses désignent les tenseurs sans constantes physiques, et la barre indique le dual; $(\omega_1) = \bar{\psi}\psi$, $\overline{\omega}_2 = -\bar{\psi}\gamma^{1234}\psi$; $ic\,\sigma^i$ $(\sigma^i j_i = 0)$ est le quadrivecteur dual de la densité de spin : $\sigma^{jkl} = -(1/2)\,c\hbar\,\bar{\psi}\gamma^{jkl}\psi$.

IV. *La densité associée par* (1) *à l'opérateur d'impulsion-énergie* (2) *est nécessairement le tenseur inertial asymétrique de Tetrode* ([3])

$$T^{ij} = -\frac{1}{2}c\hbar\bar{\psi}[\partial^i]\gamma^j\psi + ieA^i\bar{\psi}\gamma^j\psi. \tag{7}$$

On le voit [([2]), p. 113] en rétablissant la covariance relativiste de la formule obtenue en portant (2) dans (1) : $\psi^+ \to \bar{\psi}\gamma^4$; $\iiint_{t=t_0} \to \iiint_{\mathcal{E}}$, $\mathcal{E}$ hypersurface du genre espace, d'élément de volume $ic\; du^i = [dx^j\, dx^k\, dx^l]$.

V. *Pour une solution statique* $\psi = \varphi(\mathbf{x})\,e^{iWt}$ *des équations de Dirac, la fausse impulsion-énergie*

$$L^i = \iiint_{\mathcal{E}} T^{ji}\, du_j \tag{8}$$

calculée à temps constant est, dans chaque élément de volume, colinéaire au courant de Dirac.

D'après I, elle est donc colinéaire à la quadrivitesse V^i du corps solide, et mérite ainsi le nom d'*impulsion-énergie longitudinale.*

VI. *Dans le cas des vitesses faibles, la vraie impulsion-énergie*

$$P^i = \iiint_{\mathcal{E}} T^{ij}\, du_j \tag{9}$$

calculée à temps constant a, dans chaque élément de volume, une direction très voisine de celle du courant de Gordon; l'écart relatif est du second ordre en $\beta = v/c$.

Cela est manifeste dans la « représentation des vitesses faibles » où $\gamma^4 = (+1, +1, -1, -1)$ et où le ψ a deux grandes (ψ_1 et ψ_2) et deux petites (ψ_3 et ψ_4) composantes. La seconde proposition se lit sur l'expression des composantes de L^i calculée comme en V où, d'après I, $L^u / L^4 = -i\beta^u$ ($u = 1, 2, 3$).

VII. *D'après la formule de Tetrode* [3],

$$T^{ij} - T^{ji} + \partial_k \sigma^{ijk} = 0 \tag{10}$$

l'expression de l'impulsion-énergie transversale est

$$T^i \equiv P^i - L^i = \iiint_{\mathcal{S}} (T^{ij} - T^{ji})\, du_j = -\iint_{\mathcal{S}} \partial_k \sigma^{ijk}\, du_j = \iint \sigma_j [dx^i\, dx^j] \tag{11}$$

ou, en langage prérelativiste [([5]) p. 410-411 et 206]

$$\mathbf{T} = -\iiint \mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}\, du = \iint \boldsymbol{\sigma} \wedge \mathbf{ds}, \qquad T^4 = 0. \tag{12}$$

Notons la compatibilité de (12) avec (4) compte tenu de I, III, V, VI.

VIII. Soit $\boldsymbol{\sigma}_0$ la valeur moyenne macroscopique de la densité de spin fine $\boldsymbol{\sigma}$, définie suivant

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 + \boldsymbol{\sigma}_1, \qquad \iiint \boldsymbol{\sigma}_1\, du = 0 \tag{13}$$

dans tout volume petit contenant un grand nombre d'atomes. Soit semblablement $\mathbf{rot}_0\, \boldsymbol{\sigma}$ la valeur moyenne macroscopique de $\mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}$.

La condition nécessaire et suffisante pour que

$$\mathbf{rot}_0\, \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}_0 \tag{14}$$

est que la distribution $\boldsymbol{\sigma}_1$ *soit telle qu'on ait le droit de dériver* (13_2) *sous le signe somme.*

En effet, de (13_1) on déduit (15_1), et la condition (14) équivaut à (15_2) :

$$\mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}_0 + \mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}_1, \qquad \iiint \mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}_1\, du = 0. \tag{15}$$

([1]) A. Proca, *Ann. Phys.*, 20, 1933, p. 347 (*cf.* p. 415-418).

([2]) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 904; *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 85.

([3]) H. Tetrode, *Z. Phys.*, 49, 1928, p. 858.

([4]) J. Weyssenhof et A. Raabe, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 7; J. Weyssenhof, *ibid.*, p. 26.

([5]) O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, 12, 1958, p. 407; 13, 1959, p. 200.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Choix du pas dans l'intégration numérique des trajectoires en optique électronique des systèmes de révolution.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre** et M. **Michel Laudet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

A partir de formules d'erreurs précédemment établies (1), (2), (3) nous proposons une méthode permettant de choisir le pas lorsqu'on intègre numériquement l'équation différentielle des trajectoires paraxiales par la méthode de Runge-Kutta.

Nous nous proposons dans cette Note de donner des formules permettant de choisir le pas lorsqu'on intègre numériquement l'équation différentielle des trajectoires paraxiales

$$y'' + f(x) y = 0 \tag{1}$$

par la méthode de Runge-Kutta.

Dans un article précédent (1) nous avons donné une estimation de l'erreur d'approximation e_n résultant de l'application de l'algorithme de Runge-Kutta à partir de la connaissance d'une estimation de l'erreur de troncature sur un pas ε_n. En particulier, à l'ordre $q = 2$, et dans le cas où la fonction $f(x)$ est connue exactement, on a

$$e_{n+1} = \varepsilon_{n+1} + \eta_{n+1}, \qquad e^{\star}_{n+1} = \varepsilon^{\star}_{n+1} + \eta^{\star}_{n+1},$$

avec

$$\left\{\begin{aligned} \eta_{n+1} &= e_n\left(1 + \frac{h^2}{2}\psi'_y\right) + h\,e^{\star}_n\left(1 + \frac{h^2}{6}\psi'_y\right), \\ \eta^{\star}_{n+1} &= e\,h\,\psi'_y + e^{\star}_n\left(1 + \frac{h^2}{2}\psi'_y\right) \end{aligned}\right. \tag{2}$$

et

$$\left\{\begin{aligned} \varepsilon_{n+1} &= \frac{h^4}{4}(f y'' - 2 f' y' - f'' y)_{x=x_n}, \\ \varepsilon^{\star}_{n+1} &= \frac{h^3}{12}(2 f y'' - 2 f' y' - f'' y)_{x=x_n}. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Désignons par (ε, $\varepsilon^{\star}$) et f des majorantes positives des erreurs de troncature par pas et de la fonction $f(x)$ et remplaçons les formules (2) par leurs expressions approchées obtenues lorsque les termes d'ordre supérieur ou égal à deux en h sont négligeables. On en déduit

$$\begin{aligned} &|e_1| \leq \varepsilon, && |e^{\star}_1| \leq \varepsilon^{\star}, \\ &|e_2| \leq \varepsilon + |e_1| + h\,|e^{\star}_1|, && |e^{\star}_2| \leq \varepsilon^{\star} + h f\,|e_1| + |e^{\star}_1|, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, && \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ &|e_n| \leq \varepsilon + |e_{n-1}| + h\,|e^{\star}_{n-1}|, && |e^{\star}_n| \leq \varepsilon^{\star} + h f\,|e_{n-1}| + |e^{\star}_{n-1}|; \end{aligned}$$

d'où une approximation :

$$|e_n| \leq n\varepsilon + h\frac{n(n-1)}{2}\varepsilon^{\star} + O(h^2),$$

$$|e^{\star}_n| \leq n\varepsilon^{\star} + h f\frac{n(n-1)}{2}\varepsilon^{\star} + O(h^2).$$

Si dans l'intervalle d'intégration considéré :

$$|fy''-2f'y'-f''y|\leqq M, \qquad |2fy''-2f'y'-f''y|\leqq N,$$

on a

$$\varepsilon\leqq\frac{h^4}{4}M, \qquad \varepsilon^*\leqq\frac{h^3}{12}N$$

et pour tout n tel que $nh\geqq 1$:

$$(4)\qquad \begin{cases} |e_n|\# \dfrac{(nh)^2}{4}Nh^2+O(h^3),\\ |e_n^*|\# \dfrac{(nh)^2}{12}Nh^2+O(h^3).\end{cases}$$

Par suite, l'erreur au point x_n sera inférieure à 10^α si l'on a

$$\frac{(nh)^2}{4}Nh^2\leqq 10^\alpha, \qquad \text{soit} \quad h^2\leqq\frac{4!\,10^\alpha}{(nh)^2N}.$$

Lorsque la fonction $f(x)$ est connue avec une certaine approximation Δf (2), (3) on choisit le pas de telle sorte que l'estimation de l'erreur d'algorithme soit négligeable devant celle qui est due à l'incertitude des données. Dans ce cas, un raisonnement analogue au précédent conduit aux expressions

$$|\Delta y|_n\leqq n\,\Delta+h\frac{n(n-1)}{2}\Delta^*,$$

$$|\Delta y'|_n\leqq n\,\Delta^*+hf\frac{n(n-1)}{2}\Delta^*,$$

avec

$$\Delta\leqq\frac{h^2}{6}\Delta f\left|\sum B_{qj}y_{nj}\right|, \qquad \Delta^*\leqq\frac{h}{6}\Delta f\left|\sum A_{qj}y_{nj}\right|,$$

soit

$$|\Delta y|_n\#\frac{n^2h^2}{12}\Delta f\left|\sum A_{qj}y_{nj}\right|,$$

$$|\Delta y'|_n\#\frac{nh}{6}\Delta f\left|\sum A_{qj}y_{nj}\right|,$$

Désignons par y une majorante des y_{nj}, il vient

$$|\Delta y|_n\#\frac{n^2h^2}{2}\Delta f y,$$

$$|\Delta y'|_n\# nh\,\Delta f y.$$

Par suite au point x_n tel que $(nh)\geqq 1$ l'estimation de l'erreur d'algorithme sera k fois inférieure à l'erreur due à l'imprécision des données si l'on a

$$h^2\leqq k\frac{12y}{N}\Delta f.$$

En particulier on vérifie sur l'exemple traité dans la Note (3) que pour une valeur de Δf inférieure ou égale à 0,005 et pour $n = 100$ on obtient une valeur de l'erreur d'algorithme égale au 50e de celle qui est due à l'imprécision des données si l'on choisit un pas $h \leq 0,01$.

(*) Séance du 13 novembre 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3431.
(2) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1315.
(3) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1677.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Sources d'électrons à grande brillance.* Note (*) de MM. **Pierre Pilod** et **Félix Sonier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Description d'une méthode de préparation de cathodes à pointe pour émission T. F. 75 % des cathodes obtenues ont permis d'atteindre une brillance quatre fois supérieure à la brillance maximale des sources à émission thermoélectronique.

Langmuir [1] a démontré l'existence d'une valeur limite de la brillance d'une source d'électrons utilisant une cathode à émission thermoélectronique. Ce seuil ne peut être dépassé qu'en ayant recours, soit à l'émission de champ d'une cathode froide, soit à l'émission de champ combinée à l'émission thermoélectronique, dite émission « T. F. »

Nous avons mis au point une méthode de préparation de cathodes à émission T. F. permettant d'obtenir couramment des brillances environ quatre fois supérieures à la limite théorique pour une cathode thermoélectronique. La partie émissive de nos cathodes est constituée par l'extrémité sensiblement hémisphérique d'une pointe de tungstène soudée électriquement sur la boucle d'un filament en « épingle à cheveux » du même métal (*fig.* 1). Par rapport aux procédés de fixation mécanique de la pointe [2], [3] (*fig.* 2), la soudure a l'avantage de réduire considérablement les déformations du filament dues au chauffage. La pointe émissive est toujours à une température inférieure à celle du point le plus chaud de la boucle de chauffage. Dans le cas d'une fixation mécanique, pour une température de boucle de 2 000°C, cette différence est de l'ordre de 180°C. En utilisant la soudure, nous avons pu, dans les mêmes conditions, réduire la différence de température à 40°C. Ce résultat a été obtenu avec les dimensions de fils indiquées sur la figure 1; sa conséquence la plus intéressante est d'augmenter la durée de vie du filament chauffant pour une même température de la pointe émissive.

Préparation de la pointe. — La pointe de tungstène est obtenue en sectionnant un fil par électrolyse après l'avoir soudé sur la boucle de chauffage. L'électrolyte est une solution normale de soude; la cathode est constituée par un anneau de 3 mm de diamètre en fil de tungstène, disposé dans un plan horizontal, et sur lequel on dépose une goutte d'électrolyte. Le courant, d'une valeur de 8 mA, est amené au fil à sectionner constituant l'anode par l'intermédiaire d'un deuxième anneau A et d'une goutte d'électrolyte (*fig.* 3); grâce à ce dispositif, l'électrolyse continue après section par la seule partie inférieure du fil. La pointe n'est plus traversée par le courant, ce qui permet d'obtenir à chaque opération une pointe très régulière dont le rayon est de l'ordre de 500 Å.

Performances. — Nous avons équipé avec nos cathodes un canon à électrons conforme au schéma de la figure 4. Des commandes appropriées

permettent le centrage sous vide et sous tension des différents éléments du canon, ainsi que le réglage de la distance d. Le diamètre de l'orifice du Wehnelt est de $4/10^e$ de millimètre; celui du trou d'anode de 2 mm.

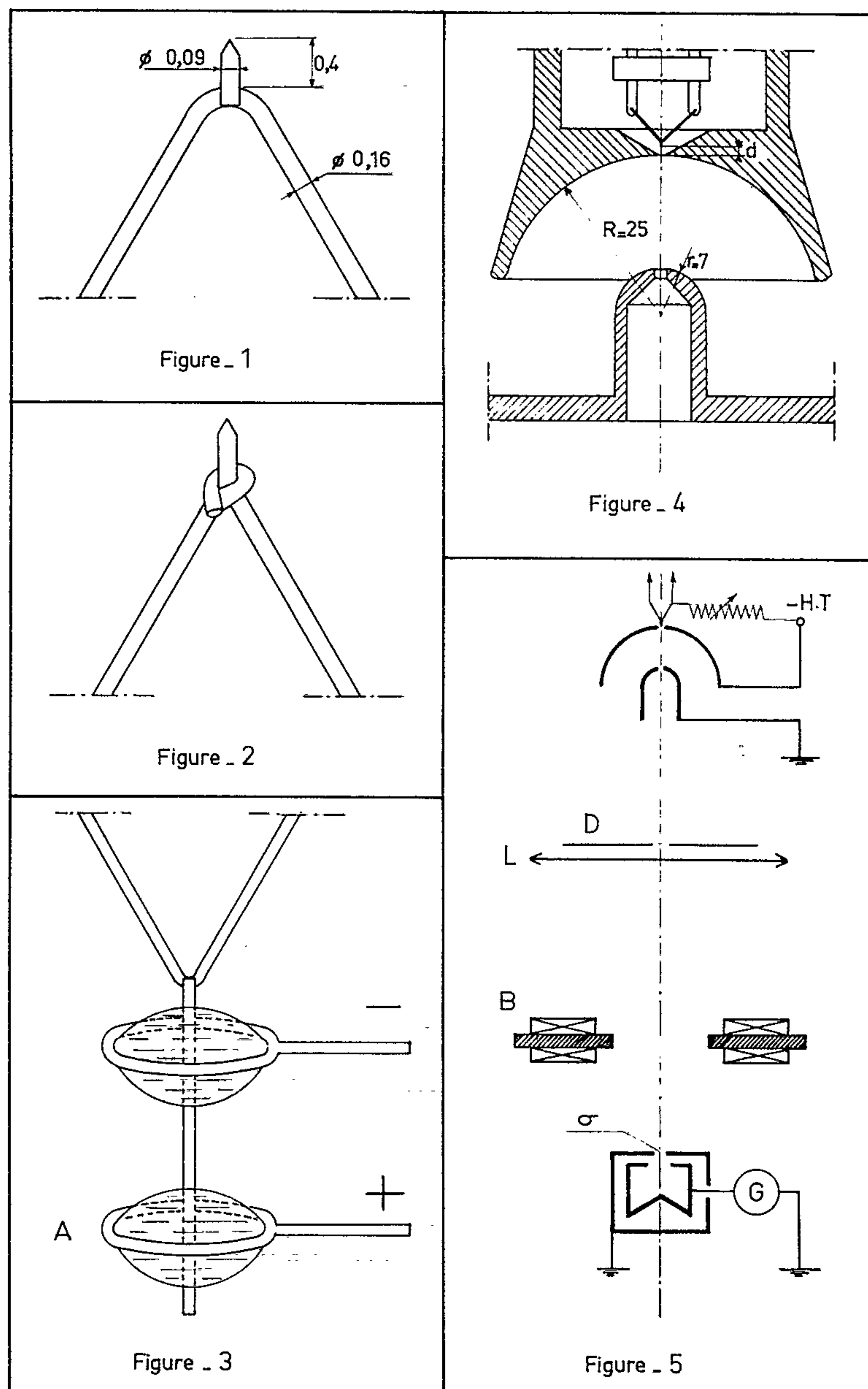


Figure _ 1 Figure _ 2 Figure _ 3 Figure _ 4 Figure _ 5

Les mesures de brillance ont été effectuées selon la méthode utilisée par Haine ([4]). Le schéma optique du système de mesure est indiqué sur la figure 5. La source dont on mesure la brillance est le cross-over formé par les électrons à la sortie de l'anode. Une lentille magnétique L, munie d'un diaphragme D de 0,5 mm de diamètre, forme une image du cross-over

dans le plan du diaphragme d'entrée d'une cage de Faraday blindée. Un galvanomètre G mesure le courant électronique recueilli par la cage.

Si l'on désigne par σ la surface de l'orifice d'entrée de la cage, par I le courant électronique recueilli, et par Ω l'angle solide sous lequel on voit le diaphragme D à travers la lentille depuis le centre de l'orifice de la cage, la brillance β de la source est donnée par la relation $\beta = I/\sigma\Omega$.

En plus des dispositifs mécaniques de centrage du faisceau, un système de bobines déflectrices B est prévu pour réaliser les faibles déplacements de l'image du cross-over par rapport à l'ouverture de la cage.

La polarisation du Wehnelt est du type automatique avec résistance réglable. Toutes les mesures ont été effectuées avec une différence de potentiel accélératrice de 25 kV et des cathodes de 500 Å de rayon, portées à une température de 2 300°C. Pour toutes les cathodes étudiées, la valeur maximale de la brillance a été obtenue pour une valeur de d inférieure à 0,1 mm et une polarisation du Wehnelt de l'ordre de 30 V.

Pour des cathodes préparées à partir du même échantillon de fil de tungstène, de dimensions géométriques sensiblement égales, et placées dans les mêmes conditions, nous avons constaté des valeurs de la brillance très différentes, variant de 7.10^4 à 4.10^5 A/cm^2.srad. Nous attribuons ces différences à des variations de l'orientation du cristal constituant la pointe. Il est possible d'obtenir des résultats reproductibles si l'on fait subir au fil à partir duquel on prépare la pointe un chauffage de 3 h à 2 000°C, sous vide, en le soumettant à une traction de 250 kg/cm^2 de section. Sur un échantillonnage de huit cathodes ainsi préparées, six ont permis d'atteindre une brillance comprise entre 2.10^5 et $2{,}4.10^5$ A/cm^2.srad, les deux autres ayant conduit respectivement à $1{,}5.10^5$ et $1{,}7.10^5$ A/cm^2.srad.

Ces résultats semblent confirmer l'influence de l'orientation du cristal constituant la pointe émissive. Nous poursuivons nos recherches dans cette voie, afin de définir les conditions de reproductibilité de la brillance de 4.10^5 A/cm^2.srad, que nous avons déjà obtenue. Nos résultats actuels permettent déjà d'envisager l'utilisation pratique de sources d'une brillance quatre fois supérieure à la limite théorique prévue pour une cathode à émission thermoélectronique.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) D. B. Langmuir, *Proc. Inst. Radio-Engineers*, 5, n° 8, 1937, p. 977-991.
(2) Y. Sakaki et S. Maruse, 4e *Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 9-13.
(3) M. Drechsler, V. E. Cosslett et W. C. Nixon, *ibid.*, p. 13-19.
(4) M. E. Haine et P. A. Einstein, *Brit. J. App. Phys.*, 3, n° 2, 1952, p. 40-46.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S. de Toulouse.*)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Sur la variation du signal de résonance paramagnétique électronique du glycocolle irradié aux rayons* γ. Note (*) de M. **André Bottreau**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Après avoir repris l'étude de la poudre polycristalline à basse température, l'auteur a étudié les monocristaux en faisant varier à la fois orientation et températures.

Poursuivant l'étude des signaux de résonance paramagnétique électronique de la poudre polycristalline de glycocolle irradiée aux rayons γ, j'ai pu confirmer et préciser les résultats déjà obtenus par M. Nahon et par moi-même ([1]).

La figure 1 représente l'évolution de structure hyperfine observée, en fonction de la température pour une dose intégrée de 4 291 200 r.

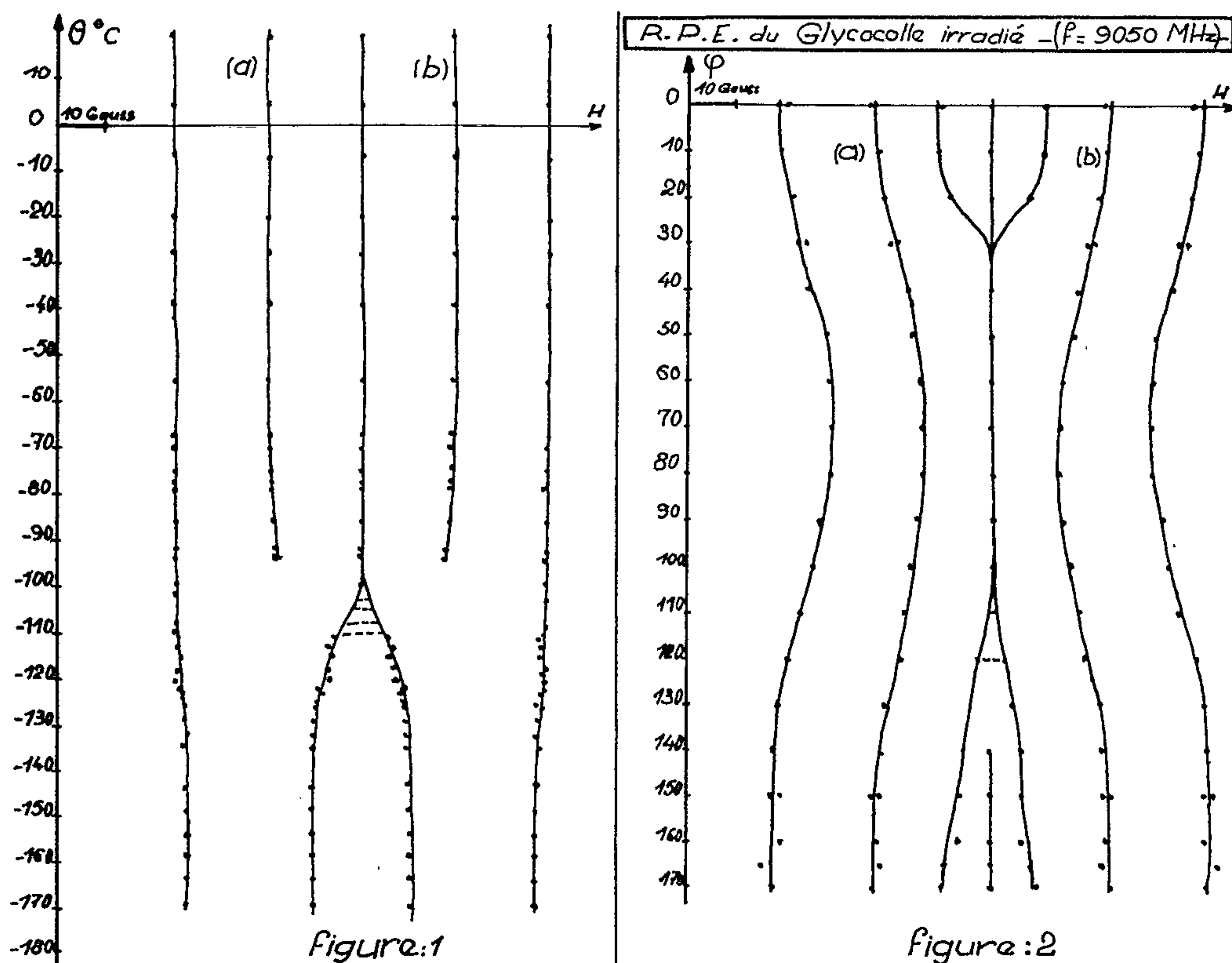


Figure : 1 Figure : 2

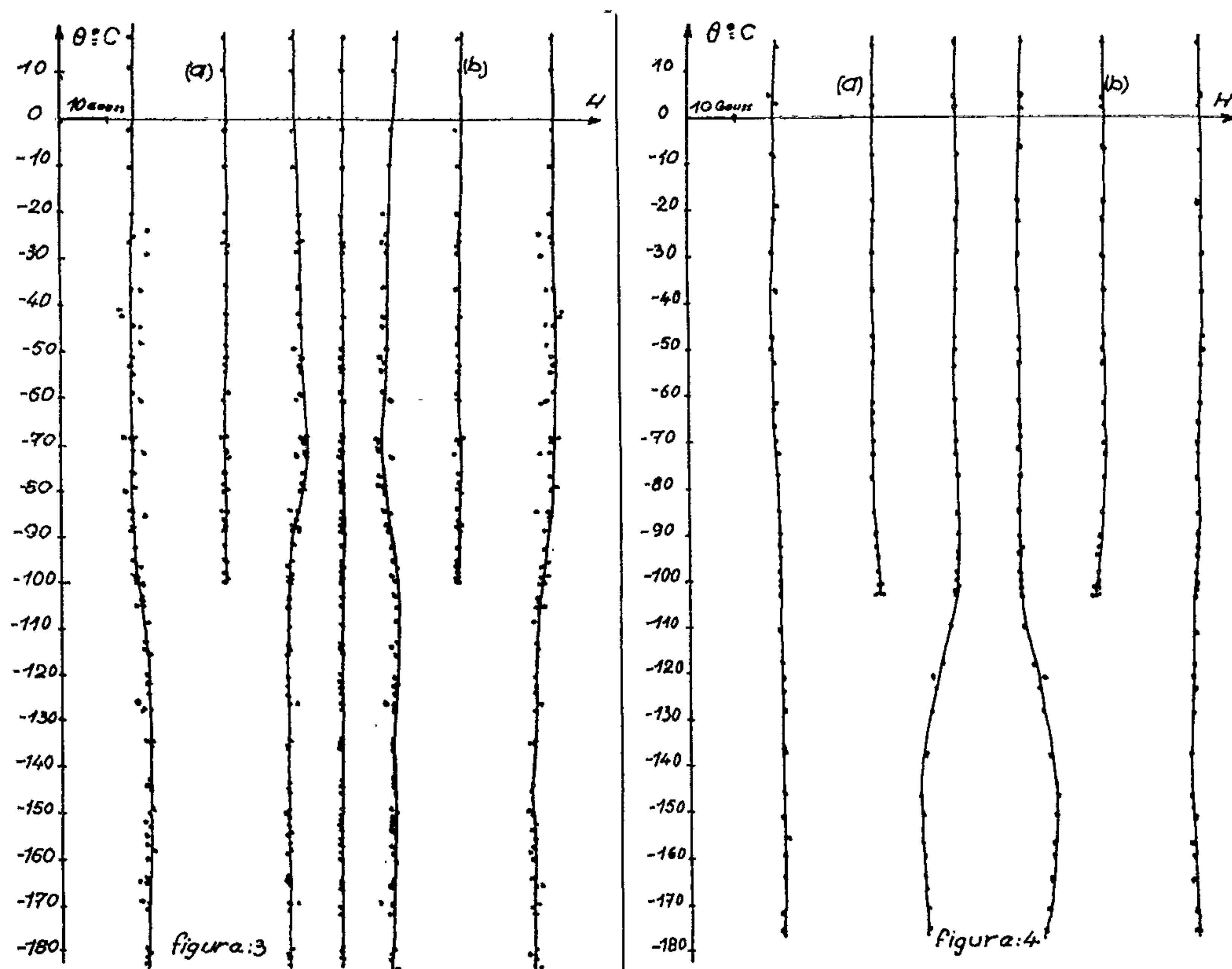
Des résultats sur les monocristaux ayant, par ailleurs, été publiés par J. Uebersfeld et G. Lomaglio ([2]), mais seulement à la température ambiante, il m'a paru intéressant de pousser la même étude aux basses températures afin de pouvoir les confronter avec les résultats sur la poudre.

La figure 2 représente l'évolution de la structure hyperfine observée, lorsqu'on fait varier l'angle φ d'orientation du monocristal tournant

autour de son axe principal A_3 placé dans l'axe de la cavité et perpendiculaire au champ magnétique statique.

(J'ai pris comme origine des angles de rotation, l'orientation qui donne la structure à sept composantes la mieux définie.)

Pouvant avec notre dispositif (cavité cylindrique fonctionnant dans le mode TE_{011} pour une fréquence de 9 050 MHz, traversée axialement par un conduit de téflon amenant de la vapeur d'azote, de débit réglable, au milieu duquel se trouve l'échantillon, contre lequel est appliquée la sonde



du thermocouple) étudier l'évolution des spectres hyperfins, en fonction de la température, il m'a été possible de dresser les figures 3 et 4 correspondant respectivement à $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 130^\circ$.

On voit sur ces graphiques que les pics notés (*a*) et (*b*) s'atténuent pour disparaître aux environs de — 100°C.

Ces résultats expliquent le résultat global observé pour la première fois sur la poudre [3]. De plus, ils apportent un moyen d'analyse nouveau en précisant très exactement les raies qui disparaissent à basse température (au-dessous de — 100°C).

(*) Séance du 6 novembre 1961.

[1] A. Bottreau et S. Nahon, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 844.

[2] G. Lomaglio et J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 862.

[2] R. Servant, C. Augoyard et Nguyen Ngoc Chau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 71.

(*Laboratoire d'Optique ultrahertzienne, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la surfusion du bismuth.* Note (*) de MM. **Louis Bosio**, **André Defrain** et **Israël Epelboin**, présentée par M. Jean Wyart.

Le refroidissement, dans certains sels fondus, de masses importantes de bismuth, a permis de les maintenir en surfusion jusqu'à 150°C. Une étude cinétique de la germination montre que l'énergie interfaciale par unité de surface entre le germe et le liquide dépasse 45 ergs/cm².

Si l'on maintient un métal en surfusion, on constate que la présence de certaines impuretés non dissoutes entraîne une relation entre la température maximale T^+ à laquelle on porte le métal liquide et la température T^- à laquelle cesse la surfusion [1]. Soient ΔT^+ la différence entre T^+ et la température de fusion T_f et ΔT^- la différence $(T_f - T^-)$. La relation $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$ est linéaire pour les faibles valeurs de ΔT^+; puis, lorsque ΔT^+ a dépassé une certaine valeur, ΔT^- reste pratiquement constant quel que soit ΔT^+. La relation entre ΔT^+ et ΔT^- (dans un domaine limité de ΔT^+) est très nette en ce qui concerne le gallium [2] et les études expérimentales que nous avons menées montrent que l'oxyde de gallium dispersé dans la masse métallique constitue la substance active qui est à l'origine de cette relation.

En ce qui concerne le bismuth (qui fond à 271°C), les indications qu'on trouve dans la littérature permettent également de penser que la substance active est un oxyde de bismuth. V. I. Danilov et D. E. Ovsienko [3], qui ont opéré en plaçant dans des capillaires du bismuth plusieurs fois distillé sous vide, ont obtenu ΔT^- maximum compris entre 12 et 13° lorsque le liquide était en contact avec l'air et ΔT^- maximum compris entre 45 et 46° lorsqu'il était sous vide. Dans ce dernier cas, ΔT^- était pratiquement indépendant de ΔT^+. A l'intérieur du domaine de surfusion, l'intervalle de température où peut s'effectuer la germination était de 1 à 2° dans l'air et de 4 à 5° sous vide. Les auteurs précités ont calculé l'énergie interfaciale σ par unité de surface entre le germe et le liquide à partir de la vitesse de germination dans le vide; ils ont trouvé $\sigma = 20$ ergs/cm².

D. Turnbull [4], utilisant des gouttelettes de bismuth de diamètre compris entre 4 et 12 μm, oxydé ou en atmosphère d'hydrogène, a obtenu des valeurs de ΔT^- qui n'ont jamais dépassé 90°. Il suppose alors que la germination est homogène et en déduit, en tenant compte de cette valeur de ΔT^- maximale, que l'énergie interfaciale entre le germe et le liquide est $\sigma = 54,4$ ergs/cm².

Ces données, en apparence contradictoires, nous ont incités à étudier la surfusion du bismuth dans l'air, puis dans un milieu réducteur. Le métal que nous avons utilisé était d'origine Johnson-Matthey et des analyses

spectrographiques effectuées par le C. E. A. ont révélé les impuretés suivantes en 10^{-4} % :

Ca.	Cd.	Cr.	Cu.	Fe.	Mg.	Na.	Ni.	Sn.	Al.	Ag.	Pb.	Si.
< 10	< 3	< 5	< 3	< 3	10	≦ 10	≦ 3	< 3	-	-	-	tr

En chauffant à l'air une masse de 5 g environ, nous avons constaté l'existence d'une relation linéaire entre ΔT^+ et ΔT^- pour les valeurs de ΔT^+ ne dépassant pas 10°. Lorsque ΔT^+ est supérieur à 10°, ΔT^- est pratiquement constant et égal à 30°. Ce dernier résultat est en accord avec celui de M. L. Webster ([5]). Par contre, nous avons constaté que dans certaines conditions, on pouvait dépasser $\Delta T^- = 90°$. Nous en avons déduit que D. Turnbull n'avait peut-être pas réalisé une germination homogène ou bien qu'aux températures correspondant à $\Delta T^- = 90°$ la surfusion du bismuth pouvait être perturbée par la formation d'une phase solide instable à la pression atmosphérique, comme dans le cas du gallium ([2]). Il était donc intéressant de reprendre l'étude de la surfusion et de la vitesse de germination du bismuth en éliminant les substances actives. Pour réaliser la surfusion en milieu réducteur, nous avons utilisé le chlorure stanneux. Cependant, ce corps se solidifiant à 246°C, nous lui avons préféré le mélange eutectique de chlorure stanneux et de chlorure de zinc qui fond à 171°C, mais qui reste lui-même en surfusion au-dessous de 150°C ou bien le mélange ternaire $SnCl_2$—$ZnCl_2$—TlCl dans les proportions respectives de 64, 18 et 18 % en poids. Dans ces conditions, nous avons maintenu en surfusion des masses importantes jusqu'à $T^- = 150°C$ ($\Delta T^- = 121°$) et constaté qu'il n'y avait plus de relation entre ΔT^+ et ΔT^-. En faisant des essais similaires avec des masses différentes, de 0,02 à 8 g, nous avons constaté que la valeur maximale de ΔT^- n'était pas modifiée et restait voisine de 121°. Notons par ailleurs que des analyses spectrographiques ont montré que la pureté du bismuth n'était pas sensiblement affectée par le traitement dans les sels fondus, l'enrichissement en étain ne dépassant pas 0,002 %. De nombreux traitements successifs n'ont d'ailleurs pas fait varier le point de fusion de façon appréciable. La valeur de ΔT^- diminue par addition de traces de cuivre, mais ne varie pas lorsqu'on ajoute divers autres métaux : Ag, Mn, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Zn.

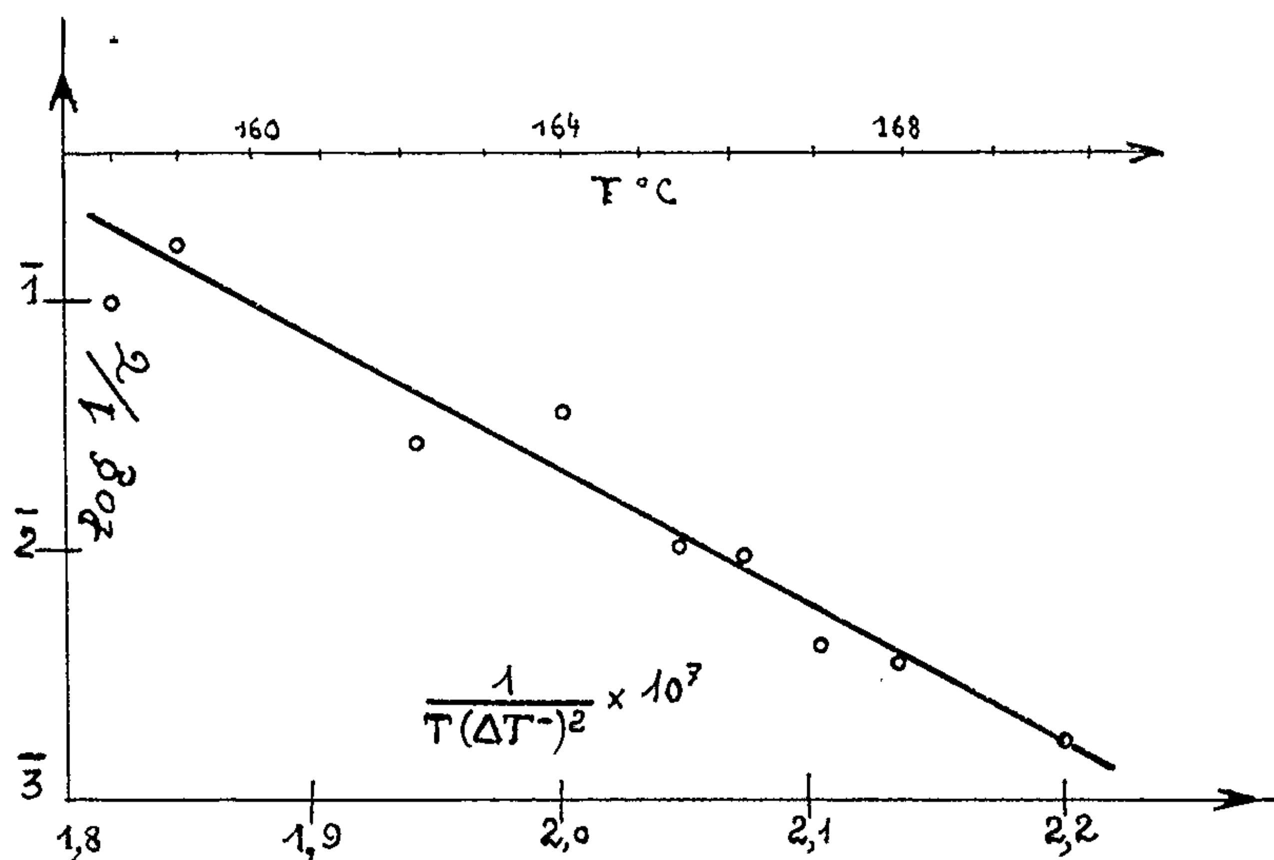
Pour étudier la vitesse de germination, nous effectuons les expériences de la façon suivante. Le bismuth et le mélange de sels sont placés dans une ampoule scellée de 6 mm de diamètre, la soudure d'un couple thermoélectrique étant placée dans le métal. Le bismuth est porté à 300°C pendant 10 mn, refroidi ensuite à une température voisine de 175°C, puis l'ampoule est plongée dans un bain maintenu à une température constante T déterminée à ± 0,1° près. Pour que la germination puisse s'effectuer dans un temps raisonnable, il est nécessaire que T soit compris entre 170 et 150°C. On détermine alors le temps τ qui sépare l'instant où l'échantillon a atteint la température T et celui où la surfusion cesse.

Pour une même température T, la masse de l'échantillon et le temps τ sont pratiquement indépendants : ceci a été vérifié avec des masses de bismuth comprises entre 0,02 et 8 g. Pour l'expliquer, on doit admettre que la germination est hétérogène, c'est-à-dire provoquée par des particules en suspension à l'intérieur du liquide métallique ou bien par l'action des sels fondus à la surface.

D'après la théorie classique de la germination ([1]), on a

$$\frac{1}{\tau} = K \exp\left[-\frac{\beta\sigma^3 f(\theta)}{T}(\Delta T^-)^2\right] \qquad (1)$$

K est un coefficient qui dépend du processus de germination et de la surface de l'échantillon; on a $\beta = 16\pi/3\,k\,(\Delta S)^2$ pour des germes sphériques, k étant la constante de Boltzmann et ΔS la variation d'entropie à la fusion, $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$, θ étant l'angle de raccordement du germe cristallin à la surface étrangère [$f(\theta) = 1$ si la germination est homogène].



A titre d'exemple, nous avons groupé sur la figure ci-dessus, les résultats moyens relatifs à un échantillon de 1,2 g en représentant les variations de log $1/\tau$ en fonction de $1/T(\Delta T^-)^2$. Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite. D'après la théorie, sa pente est égale à $\beta\sigma^3 f(\theta)$. Comme $\beta = 1{,}38.10^3$ deg^3.cm^6.ergs^{-3}, les calculs effectués à partir de nos résultats expérimentaux donnent : $\sigma[f(\theta)]^{1/3} = 45$ ergs/cm^2, d'où $\sigma \geqq 45$ ergs/cm^2.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

([1]) J. H. Hollomon et D. Turnbull, *Progress in metal physics*, 4, 1953, Pergamon Press, Londres.

([2]) A. Defrain, *Thèse d'état*, 1960, éditions métaux.

([3]) Z. Eksper, *Téor. Fiz.*, 21, 1951, p. 879.

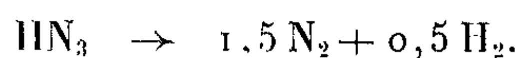
([4]) *T.A.I.M.M.E.*, 188, 1950, p. 144.

([5]) *Proc. Roy. Soc. London*, 140 A, 1933, p. 653.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propagation de la détonation dans l'acide azothydrique pur ou dilué par des gaz inertes.* Note de MM. **Issam Hajal** et **Jean Combourieu**, présentée par M. Paul Pascal.

L'influence de la pression et celle du diamètre du tube sur la vitesse de détonation de HN_3 gazeux, pur ou dilué par des gaz inertes, ont été étudiées aux basses pressions allant de 10 à 100 mm Hg.

L'acide azothydrique a été préparé par action sous vide d'acide orthophosphorique cristallisable (100 % H_3PO_4) sur l'azoture de sodium anhydre. La pression après explosion et retour à la température initiale est double de celle de départ, ce qui est compatible avec l'équation



$$HN_3 \rightarrow 1,5\,N_2 + 0,5\,H_2.$$

La présence d'impuretés telles que la vapeur d'eau, l'air ou un gaz inerte, se traduirait par une variation plus faible. D'autre part, HN_3 purifié par congélation dans la neige carbonique, élimination des vapeurs résiduaires, et distillation, conduit aux mêmes résultats que le gaz n'ayant pas subi ce traitement. L'emploi d'acide stéarique pur fondu à 80-90°C au lieu d'acide phosphorique conduit à des valeurs plus faibles de la vitesse de détonation, avec des longueurs de prédétonation plus longues (présence probable des produits de réaction partielle de HN_3 avec l'acide stéarique) [1].

Nous avons étudié la propagation dans des tubes cylindriques, de diamètre variable, afin de préciser l'influence de ce facteur et tirer D_∞ célérité de l'onde explosive dans un tube de rayon infiniment grand. Les tubes ont 2 m de longueur environ. L'inflammation est faite en général par une étincelle produite par une bobine d'induction. Les distances de prédétonation ne dépassent pas 50 cm dans les cas les plus défavorables, et la majeure partie du tube est occupée par une détonation stable. Des essais effectués dans un tube de 5 m de longueur et 1,6 cm de diamètre montrent que le régime stable s'établit rapidement, ce qui légitime donc l'utilisation de tubes plus courts.

L'enregistrement a été conduit à l'aide d'une caméra à tambour tournant avec une vitesse linéaire de déplacement du film de 75 m/s. La tension d'alimentation est stabilisée à ± 1 %, et la vitesse exacte de rotation déterminée au moment même de l'enregistrement avec le dispositif suivant : un disque perforé solidaire de l'axe du tambour intercepte un faisceau lumineux qui éclaire une cellule photoélectrique, et la fréquence du courant modulé est mesurée par un fréquencemètre préalablement vérifié à l'aide d'un quartz étalon. Les clichés obtenus sont étudiés au comparateur au 1/100e de millimètre. L'erreur sur la célérité D est estimée à 0,5 %, ce qui

correspond aussi à la dispersion des résultats dans des conditions expérimentales identiques. L'appareillage a été éprouvé avec le mélange $2H_2 + O_2$ pour lequel les nombreuses déterminations de vitesse de détonation sont concordantes.

Pour HN_3 nous avons aussi effectué quelques essais dans un tube (longueur : 250 cm; diamètre : 4 cm) muni de pointes d'ionisation dont les signaux sont enregistrés sur l'écran d'un oscillographe cathodique. Pour éliminer les parasites électromagnétiques de l'inflammation par l'étincelle de la bobine d'induction, l'allumage est effectué par des détonateurs à l'azoture de plomb (Gevelot P 53 A). Les résultats obtenus concordent avec les précédents.

Influence du diamètre du tube. — Quatre tubes ont été utilisés de rayons respectifs (en cm)

$$R_1 = 1{,}80, \quad R_2 = 0{,}557, \quad R_3 = 0{,}210, \quad R_4 = 0{,}085.$$

L'enregistrement pour ces trois derniers a été effectué simultanément, pour permettre une comparaison plus précise. A cet effet ils ont été disposés parallèlement à 2 cm environ l'un de l'autre, et pour éviter les difficultés d'allumage, reliés à une même chambre d'inflammation plus large. Le passage de l'onde de cette dernière aux deux tubes les plus étroits s'accompagne d'une perturbation passagère, puis la vitesse de propagation devient stable ([2]). Le tableau I résume les résultats obtenus. Pour un mélange à une pression initiale donnée, l'extrapolation de la courbe D en fonction de l'inverse du rayon R permet de tirer D_∞.

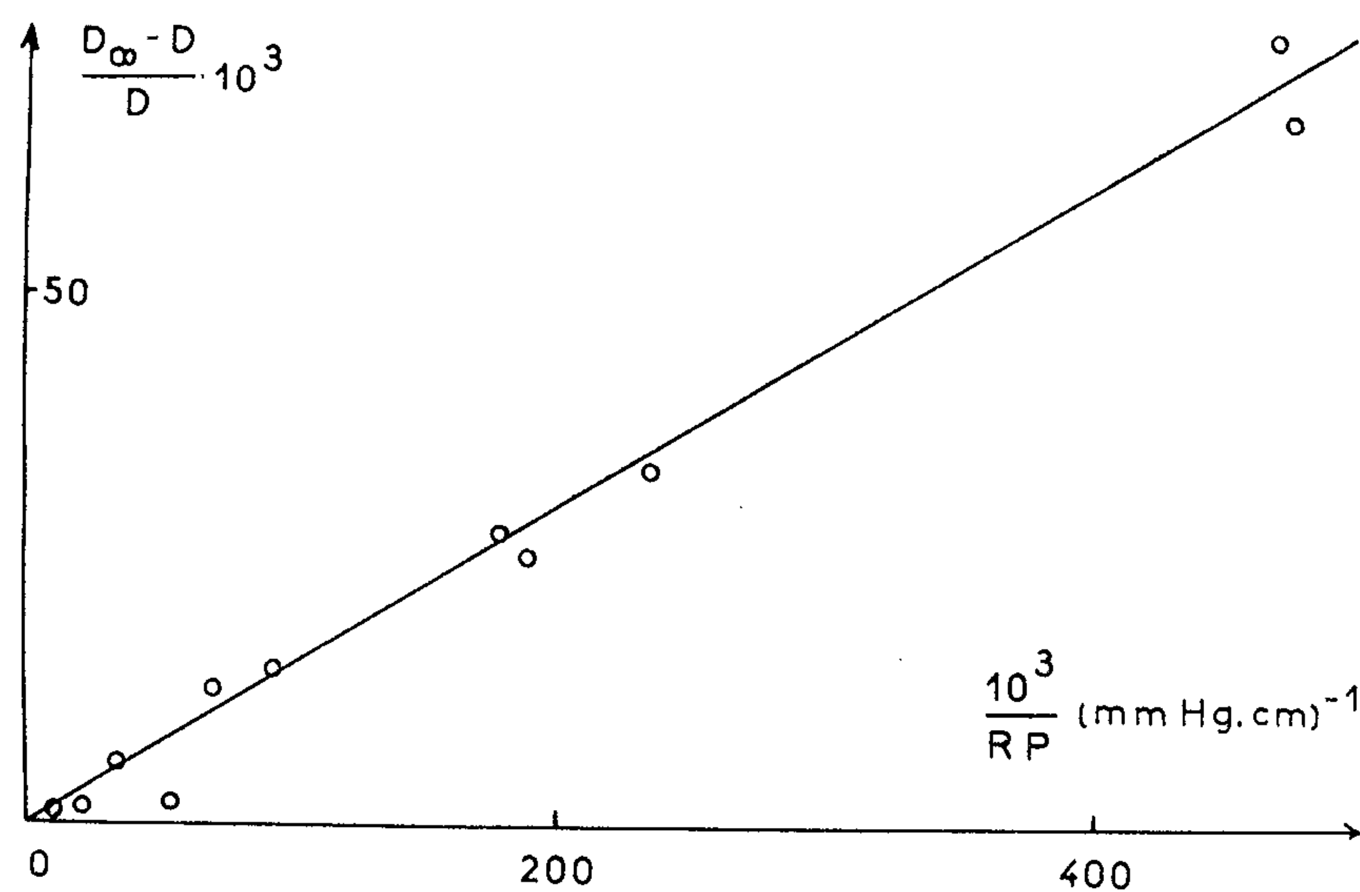
TABLEAU I.

	Pression (mm Hg).	D_∞ (m/s).	D_{R_1}.	D_{R_2}.	D_{R_3}.	D_{R_4}.
HN_3	10,0	2 774	2 768	2 700	2 602	2 372
HN_3	25,0	2 778	2 773	2 740	2 710	2 587
HN_3	50,0	2 783	2 780	2 769	2 743	2 694
HN_3	100,0	2 802	2 800	2 793	2 783	2 746
90 % HN_3 + 10 % N_2	50,0	(2 725)	2 723	–	–	–
80 % HN_3 + 20 % N_2	50,0	2 643	2 640	2 625	2 598	2 541
65 % HN_3 + 35 % N_2	50,0	(2 490)	2 485	–	–	–
50 % HN_3 + 50 % N_2	50,0	2 320	2 315	2 286	2 247	–
50 % HN_3 + 50 % A	50,0	2 277	–	2 256	2 221	2 142
50 % HN_3 + 50 % He	50,0	3 056	3 047	3 019	2 967	2 830
50 % HN_3 + 50 % H_2	50,0	2 882	2 877	2 832	2 788	2 610

On constate que la variation relative de la vitesse de détonation de HN_3 avec le rayon R du tube et la pression p initiale est bien exprimée par la loi expérimentale

$$\frac{D_\infty - D}{D} = \frac{C}{Rp} \qquad (C = \text{Cte}).$$

Influence de la pression sur D_∞. — Cette influence est très faible dans le cas de HN_3 entre 10 et 100 mm Hg. Pourtant la dissociation d'une fraction importante d'hydrogène dans les conditions thermodynamiques de la zone



de combustion laisserait prévoir une influence plus forte de la pression. La comparaison précise avec les valeurs calculées à l'aide de la théorie de Chapman-Jouguet est nécessaire avant de proposer une explication.

(1) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1956, X, p. 629.
(2) B. V. Aivazov et I. B. Zeldovich, *Zhur. Eksp. i teor. Fisiki* (S. S. S. R.), 17, 1947, p. 889.

(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie générale et de Chimie X.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la température maximale d'une flamme air-hydrocarbure par suppression du combustible.* Note de MM. **Jean Ecker**, **Marcel Le Peintre** et **Paul Poulain**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'extinction d'une flamme prémélangée, riche en hydrocarbure, par arrêt brutal de l'alimentation en combustible, a permis d'enregistrer tous les états intermédiaires de la flamme compris entre le mélange initial et celui pour lequel elle s'éteint. La courbe température-temps présente un maximum correspondant au mélange air-combustible donnant la température maximale de la flamme. Dans le cas de la flamme air-acétylène d'un brûleur Bunsen décrit, nous avons obtenu : 2190°C ± 35°C. Ce résultat est comparé avec ceux obtenus par d'autres auteurs.

Dans le cadre des recherches effectuées dans notre laboratoire sur l'extinction des flammes air-hydrocarbure, nous avons étudié l'extinction des flammes par suppression du combustible. L'étude dynamique de l'extinction est basée sur l'examen des variations, en fonction du temps, de la température de la flamme. La température mesurée à un instant donné peut être comparée avec la température maximale résultant de la combustion du mélange gazeux; il est donc nécessaire d'en connaître la valeur pour un brûleur donné.

La température est déterminée à chaque instant à l'aide du pyromètre MT 4 O.N.E.R.A. (1) à court temps de réponse. La méthode optique utilisée est celle du renversement sur une des raies du doublet D du Sodium. Cette méthode ne perturbe pas la flamme et permet de suivre des fluctuations extrêmement rapides de température. En revanche, il est pratiquement impossible d'effectuer des mesures « ponctuelles »; on obtient une « valeur moyenne » qui dépend de la distribution des températures le long de l'axe de visée de l'instrument de mesure. L'appareil, mis au point par A. Moutet (1), permet d'enregistrer simultanément, dans deux petits volumes contigus constituant deux chemins optiques, la radiation émise par la flamme à laquelle se surajoute, sur l'une des voies, la lumière transmise d'une lampe à ruban de tungstène étalonnée en température de brillance. Il n'est pas nécessaire d'obtenir le renversement. Un calcul simple donne à chaque instant une valeur moyenne de la température résultant des divers gradients qui existent dans le volume observé. Le calcul donne également le coefficient d'absorption moyen apparent dont la valeur influe sur la précision de la mesure.

Le brûleur air-acétylène, utilisé en spectrographie analytique (2), est du type Bunsen à admission conditionnée. Le diamètre de la buse est 5 mm. Son fonctionnement optimal correspond à un débit de 300 l/h d'air et 30 l/h d'acétylène. Nous y pulvérisons une solution aqueuse de chlorure de sodium à 100 g/l. Les mesures ont été faites à différentes hauteurs au-dessus du cône bleu. Avec ces débits, le maximum de température a lieu vers 2 cm au-dessus de la buse et à 6 mm au-dessus du cône bleu.

Nous donnons :

Fig. 1, une courbe : température-rapport des mélanges, construite point par point pour différentes valeurs du débit d'acétylène. Le débit d'air y est constant et vaut 300 l/h. La température maximale relevée y est de 2184°C ± 35°C, lorsque le rapport des débits acétylène-air est de 1/10.

Fig. 2, une courbe : température-temps, obtenue à partir d'une flamme riche, par arrêt de l'alimentation en combustible. Le mélange initial est de 40 l/h d'acétylène pour 300 l/h d'air. Cet enregistrement donne une température maximale de 2192°C ± 35°C.

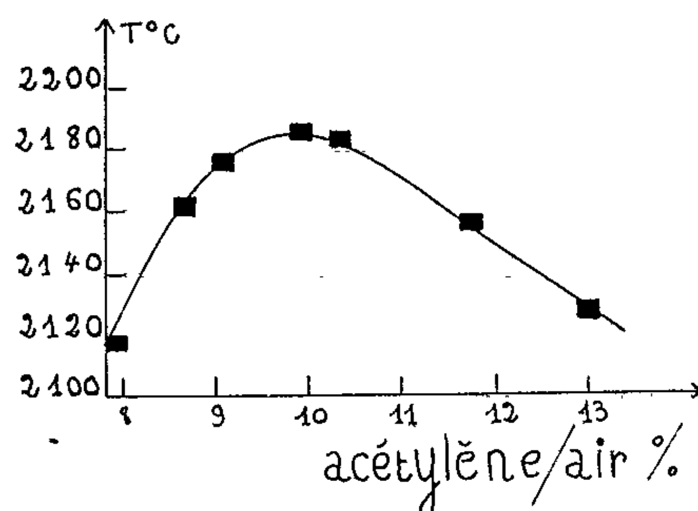


Fig. 1.

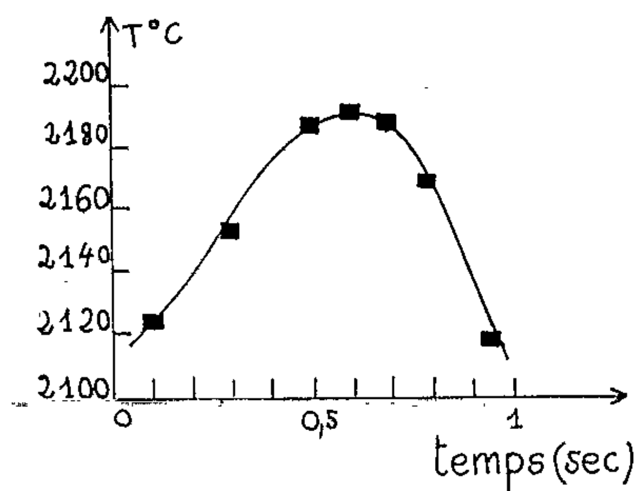


Fig. 2.

Inversement nous avons obtenu à partir d'une flamme pauvre, par suppression de l'alimentation en air prémélangé, une température maximale de 2185°C ± 35°C. Le mélange initial était de 30 l/h d'acétylène et 360 l/h d'air.

Des essais répétés furent aussi effectués par addition d'air à la flamme de diffusion air-acétylène et par addition d'acétylène à une flamme pauvre. Dans tous les cas nous avons obtenus des résultats reproductibles. La température maximale est la même quelle que soit la méthode utilisée, sa valeur est indépendante de la vitesse avec laquelle varie le débit d'un des gaz. Ce dernier résultat signifie que les équilibres chimique et thermique au sein de la flamme sont très rapides; il justifie l'extension de cette méthode de détermination des températures de flamme aux problèmes d'extinction.

Nous avons tenu compte, pour déterminer la précision des mesures, de l'erreur faite sur l'étalonnage de la lampe à ruban de tungstène.

Les mesures effectuées avec des thermocouples Le Chatelier par H. Passauer (3) ou lors du renversement d'une des deux raies du sodium par G. Jones et B. Lewis (4), peuvent être considérées comme étant peu précises puisqu'elles résultent d'une extrapolation. Nous remarquons que la valeur donnée par L. Huldt (5) avec un brûleur Bunsen, modèle Lundengarth : 2397°C ± 40°C, diffère notablement de celle de R. I. Ishida (6) 2165° ± 35°C

(brûleur Bunsen, modèle Perkin-Elmer) et des nôtres 2190°C ± 35°C. Ce dernier nombre est la moyenne de vingt essais.

Ces écarts peuvent s'expliquer par une différence de dimensions des brûleurs (6) et du rendement de la combustion.

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de l'application d'une méthode de mesure instantanée des températures de flammes à des problèmes résolus habituellement par des mesures successives statiques.

(1) A. MOUTET, *Publ. O.N.E.R.A.*, 88; *Études de Pyrométrie pratique*, A. N. R. T., Eyrolles, 1960, p. 1961.

(2) R. MAVRODINEANU et H. BOITEUX, *Analyse spectrale quantitative par la flamme*, Masson et Cie, Paris, 1954, p. 46.

(3) H. PASSAUER, *Gas. u. Wasser*, 73, 1930, p. 313-434 et 369-372.

(4) G. JONES, B. LEWIS et G. SEAMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3392.

(5) L. HULDT, *Ark mat. Astr. Fysik* (Suède), A 33, n° 5, 1946, p. 1-22.

(6) R. ISHIDA, *Rept. Govt. chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*, 51, 1956, p. 333.

(Laboratoire du Feu du C. N. R. S., Champs-sur-Marne.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Chromatographie en phase gazeuse. Sur quelques propriétés des coefficients d'activité à dilution infinie.* Note (*) de MM. **Paul Chovin** et **Michel Ducros**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude théorique et expérimentale de la variation de γ_π^0 en fonction : *a.* du nombre z_i d'atomes de carbone des solutés appartenant à une série homologue; *b.* du nombre z_f d'atomes de carbone des phases fixes appartenant à une série homologue; *c.* de la température de colonne T_c. Il est établi et vérifié que les fonctions $\log \gamma_\pi^0 = f(1/T_c)$ et $\log \gamma_\pi^0 = f(z_i)$ sont linéaires, tandis que la variation $\gamma_\pi^0 = f(z_f)$ est plus complexe.

La chromatographie en phase gazeuse n'est pas seulement la belle et puissante technique analytique qu'on sait, c'est aussi un instrument d'investigation qui permet la détermination de grandeurs thermodynamiques qu'il est quelquefois malaisé d'atteindre par d'autres voies. Il n'y a, à cet aspect de la méthode, rien qui doive surprendre puisque le cheminement d'un soluté le long d'une colonne repose sur les échanges, à l'intérieur de celle-ci, entre phases fixe et mobile, c'est-à-dire sur des successions de dissolutions et d'évaporations, phénomènes qui mettent en jeu des évolutions thermiques, donc des variations d'enthalpie, d'entropie, etc.

Il est connu depuis longtemps (1) que le facteur qui décrit au mieux ces échanges est le *coefficient d'activité à dilution infinie* γ^0 du soluté dans la phase fixe considérée comme solvant (2). Cette grandeur illustre les écarts que manifeste la solution du soluté considéré vis-à-vis d'une solution idéale qui obéirait à la loi de Raoult. Il existe deux manières de la calculer et de la noter, γ_π^0 ou γ_f^0, selon qu'on se réfère, en ce qui concerne la phase gazeuse en équilibre avec la solution, aux pressions de vapeur π ou aux fugacités f. Dans les deux cas, une relation a pu être établie par l'un de nous (3) qui lie le coefficient d'activité à dilution infinie au volume de rétention absolu par molécule de phase fixe V_{mol} et à la pression de vapeur saturante π^0, ou à la fugacité f^0 de la vapeur saturante en équilibre avec le liquide pur à la température de colonne T_c :

$$V_{mol} = \frac{RT_c}{\pi^0 \gamma_\pi} = \frac{RT_c}{f^0 \gamma_f^0}.$$

Dans ce qui suit, vont être développées quelques propriétés de γ_π^0, plus aisément accessible que γ_f^0. La relation précédente peut être modifiée, compte tenu de la définition de V_{mol}; tous calculs faits, il vient

$$\gamma_\pi^0 = 273\,R \frac{1}{V_g \pi^0 M_f}, \qquad (1)$$

expression dans laquelle V_g est le volume de rétention spécifique pour une colonne renfermant l'unité de masse de phase fixe et M_f la masse moléculaire de la phase fixe.

1. *Variation de* γ_π^0 *en fonction du nombre* z_i *d'atomes de carbone des solutés.* — Dans le cas d'une série homologue de solutés du type R-X et d'une phase fixe du type R'-X' où R et R' sont des chaînes carbonées normales et X et X' des fonctions quelconques, Pierotti, Deal, Derr et Porter [1] ont montré que log γ_π^0 varie de façon complexe avec le nombre z_i d'atomes de carbone du soluté *i*. Cependant, pour un domaine restreint des valeurs de z_i, la formule des auteurs se simplifie et se ramène à une relation linéaire. Ceci peut être retrouvé par transformation de notre formule (1) sachant que dans une série homologue de solutés et loin des premiers termes log π^0 et log V_g varient tous deux proportionnellement à z_i. Ce résultat particulièrement simple a été vérifié par nous sur tartrate de di-*n*-butyle à 403°K (composé du type R'-X'-R') pour des séries de cinq termes appartenant aux alcanes normaux (R-H), aux *n*-alcoylbenzènes, aux acétates d'alcools normaux, aux esters éthyliques d'acide normaux, aux méthylcétones normales et aux nitriles normaux (tous composés du type R-X).

2. *Variation de* γ_π^0 *en fonction du nombre* z_f *d'atomes de carbone de la phase fixe.* — Dans le cas d'un soluté R-X et d'une série homologue de phases fixes, R'-X', la formule des auteurs précités ne se laisse pas simplifier de la même manière. Notre formule (1) ne permet pas davantage d'aboutir à un résultat simple. Les courbes log $\gamma_\pi^0 = f(z_f)$ que nous avons obtenues pour la série homologue des esters tartriques, par exemple (du tartrate de diméthyle au tartrate de di-*n*-heptyle inclus) décroissent régulièrement et sont compatibles avec les courbes qu'il faut attendre d'une formule du type de celle de Pierotti et coll.

3. *Variation de* γ_π^0 *en fonction de la température de colonne* T_c. — La relation (1) peut s'écrire sous forme logarithmique, ce qui permet de remplacer log π_0 et log V_g par leurs valeurs en fonction de $1/T_c$. L'équation de Clapeyron peut se mettre sous la forme

$$\frac{d\pi^0}{\pi^0} = \frac{\Delta H^0_{l\to v}}{\alpha_g - \alpha_l}\,\frac{dT_c}{RT_c^2},$$

expression [4] dans laquelle $\Delta H^0_{l\to v}$ est l'enthalpie molaire de vaporisation du soluté pur et α_g et α_l sont des coefficients de correction qui tiennent compte le premier de ce que la vapeur saturante du soluté en équilibre avec le liquide pur n'obéit pas à la loi des gaz parfaits ($\pi^0 U' = \alpha_g RT_c$), et le second, calqué sur le précédent, de ce que le volume molaire U du liquide n'est pas négligeable devant celui U' de la vapeur ($\pi^0 U = \alpha_l RT_c$). Ces coefficients sont tous deux fonction de la température et il est bien connu que $\Delta H^0_{l\to v}/(\alpha_g - \alpha_l)$ varie beaucoup moins avec la température que $\Delta H^0_{l\to v}$.

Dans la mesure où l'on peut alors intégrer, il vient

$$\log \pi^0 = C - \frac{1}{2,3\,RT_c}\,\frac{\Delta H^0_{l\to v}}{\alpha_g - \alpha_l}.$$

Par ailleurs, la variation de log V_g avec la température de colonne est bien connue (5) et est de la forme

$$\log V_g = C' - \frac{1}{2,3RT_c} \Delta H^0_{v \to s},$$

où $\Delta H^0_{v \to s}$ est l'enthalpie molaire de dissolution du soluté, pris à l'état de vapeur, dans une quantité infinie de phase fixe. Finalement, la relation (1) devient

$$(2) \qquad \log \gamma^0_\pi = A + \frac{1}{2,3RT_c}\left[\Delta H^0_{v \to s} + \frac{\Delta H^0_{l \to v}}{\alpha_g - \alpha_l}\right] = A + \frac{1}{2,3RT_c}\Delta H$$

qui manifeste que, dans un domaine pas trop étendu de températures, log γ^0_π varie linéairement avec l'inverse de la température absolue de colonne, ce que nos expériences confirment parfaitement. Les valeurs numériques des coefficients A et ΔH de l'équation (2) appliquée à divers solutés et à quelques esters tartriques utilisés comme phases fixes entre 70 et 140°C, qui permettent le calcul *a priori* de log γ^0_π pour les couples solutés-solvants considérés à toutes températures comprises entre les limites précédentes, seront publiées dans un autre recueil. Il est possible de donner de ΔH une signification physique approchée : $(\alpha_g - \alpha_l)$ étant très voisin de l'unité, c'est, à très peu près, l'enthalpie molaire $\Delta H^0_{l \to s} = \Delta H^0_{l \to v} + \Delta H^0_{v \to s}$ de dissolution du soluté pur, pris à l'état liquide, dans une quantité infinie de phase fixe considérée comme solvant. Par ailleurs, le fait même que ΔH soit une somme de deux termes de signes généralement opposés suffit à expliquer que les variations de γ^0_π avec T_c observées avant nous et qui n'avaient pu être interprétées, aient été tantôt croissantes, tantôt décroissantes, selon les solutés et les phases mises en œuvre (6).

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) G. J. PIEROTTI, C. H. DEAL, E. L. DERR et P. E. PORTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2989.

(2) Dans ce qui suit, l'exposant o se réfère aux corps purs.

(3) P. CHOVIN et J. LEBBE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 596.

(4) Les lettres *v*, *s* et *l* en indice, signifient respectivement : vapeur, solution, liquide. La notation $\to s$ marque le passage en solution du soluté pris soit à l'état de vapeur $(v \to s)$ soit à l'état liquide $(l \to s)$. De même $l \to v$ correspond à la vaporisation du soluté liquide.

(5) A. B. LITTLEWOOD, C. S. G. PHILLIPS et D. T. PRICE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1480.

(6) C. J. HARDY, *J. Chromatography*, 2, 1959, p. 490.

(*Laboratoire Municipal de Paris*
et *École Nationale Supérieure de l'Aéronautique*.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la caractérisation rhéologique (viscosité) des empois d'amidon aux concentrations usuelles d'utilisation.* Note (*) de M. **Richard Schutz**, présentée par M. Georges Champetier.

L'amidon (amidons et fécules) forme des empois dont le comportement rhéologique peut être décrit par une droite $\log D = a \log \tau + b$, où D est le gradient de vitesse (s^{-1}) et τ le couple de cisaillement ($dyne.cm^{-2}$), du moins dans le domaine de gradient de vitesse compris entre 1 et 700 s^{-1} correspondant aux conditions d'utilisation pour les concentrations étudiées (jusqu'à 10 %).

De nombreuses industries comme l'alimentation, les papiers, les textiles, etc. utilisent des empois d'amidon (amidons, fécules) natifs ou modifiés à des concentrations allant jusqu'à 10 %, ou même davantage.

Dans ces emplois, les dispersions d'amidon sont soumises à des efforts de cisaillement variables et de ce fait il est utile, sinon indispensable de connaître les propriétés rhéologiques de ces empois d'amidon.

Le comportement rhéologique à différents gradients de vitesse de substances macromoléculaires a été étudié essentiellement à partir de solutions diluées ([1]), alors que les solutions concentrées ont été relativement peu étudiées ([2]), ([3]).

Nous avons examiné divers amidons (fécules de pomme de terre, de manioc, amidons de maïs, dextrine, etc.) principalement aux concentrations suivant la série de Renard R 20/5 (2, 8...9) ([4]).

D'une façon générale, dans ces conditions, toutes ces matières amylacées ont un comportement pseudoplastique (*fig.* 1). Ce qui n'a rien d'étonnant si l'on considère la structure en molécule plutôt allongée de l'amidon : avec une augmentation du gradient de glissement, les molécules s'orientent et le frottement interne diminue.

On a l'habitude de définir :

1° la « viscosité initiale » η_0 par la cotangente de l'angle α_0 que forme avec l'axe des abscisses la tangente à l'origine de la courbe représentative du gradient de vitesse en fonction de la contrainte de cisaillement;

2° la « viscosité finale » η_∞ par la cotangente de l'angle α_∞ que forme avec l'axe des abscisses la tangente à la courbe pour les gradients de vitesse élevés, la courbe tendant pour ces gradients élevés vers une droite (*fig.* 1). S'il est relativement aisé de tracer α_∞, par contre, il est illusoire d'atteindre une estimation satisfaisante de α_0.

Pour cette raison on préfère donner les valeurs des rapports τ_i/D_i en fonction de valeurs D_i suivant un échelonnement choisi plus ou moins arbitrairement.

L'allure exponentielle des diagrammes nous a incité à rechercher une représentation linéaire. Nous avons donc adopté une double échelle loga-

rithmique, comme l'ont fait d'ailleurs d'autres auteurs, notamment Schurz et ses collaborateurs ([1]). Ils ont travaillé avec des solutions plus diluées en utilisant des viscosimètres capillaires selon Umstätter, modifiés pour

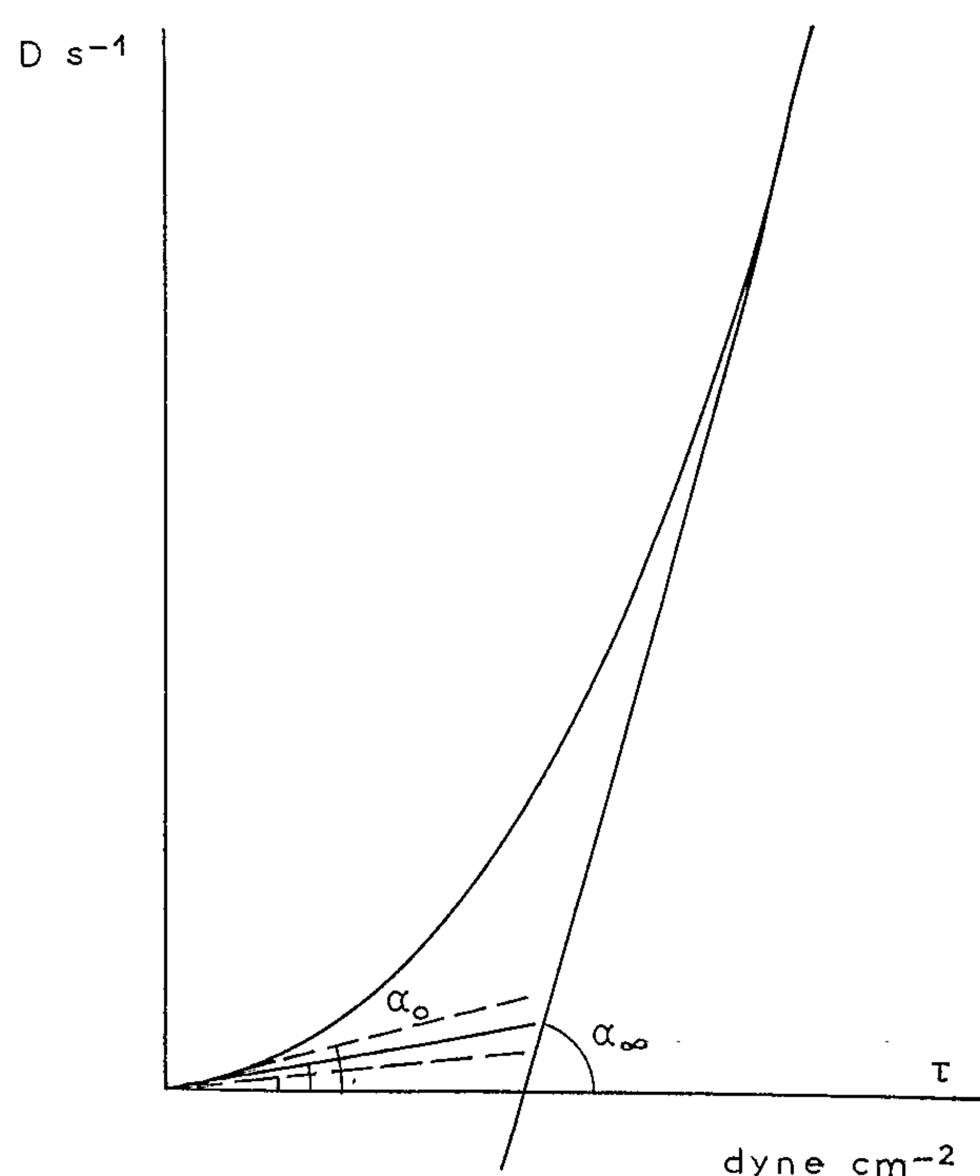


Fig. 1. — Amidons : Allure de diagramme D en fonction de τ.

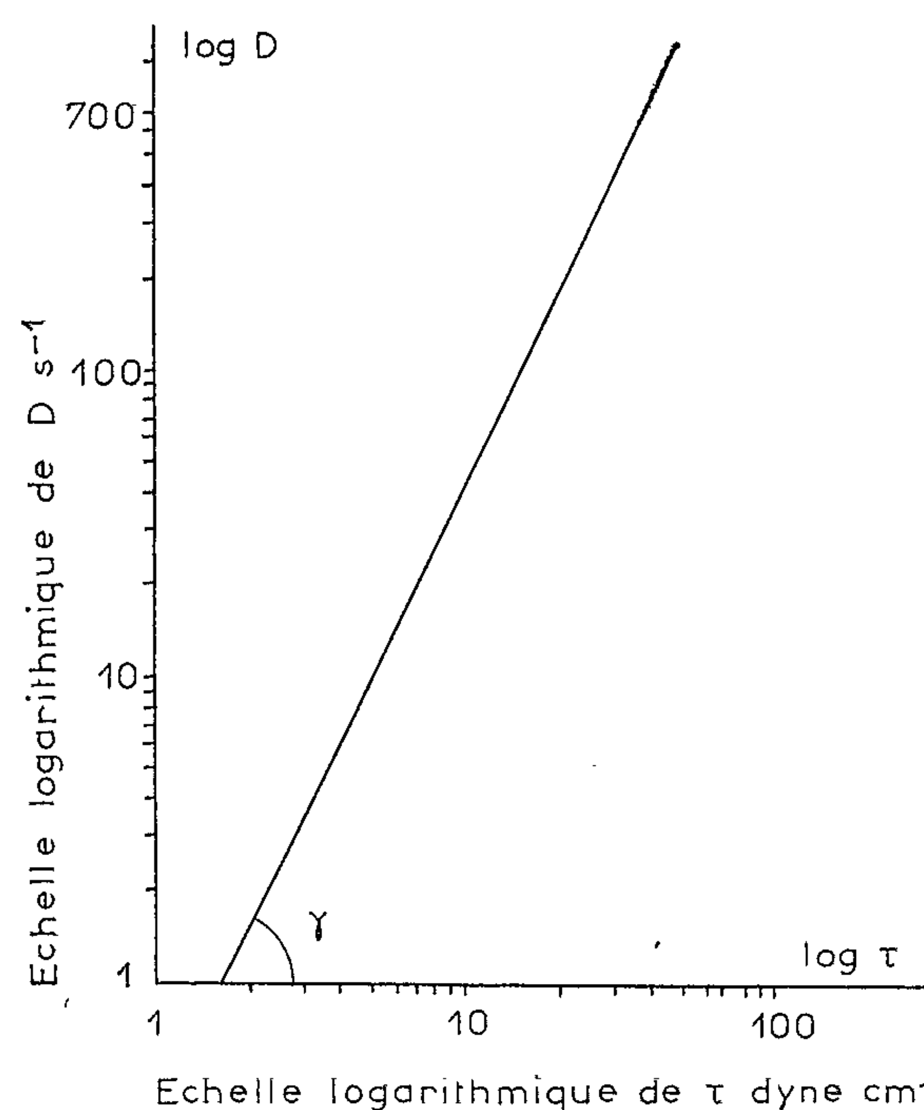


Fig. 2. — Amidons : Allure de diagramme log D en fonction de log τ.

pouvoir travailler à des gradients de l'ordre de 10^3 à 10^6 s^{-1}. Ils se proposèrent d'en déduire des caractéristiques de dispersité et de degré de polymérisation.

Les courbes qu'ils obtiennent ont une forme en S très légèrement esquissée.

Tenant compte des conditions courantes d'utilisation des amidons, nous avons limité nos investigations à des gradients de vitesse de l'ordre de 700 s^{-1}, et avons obtenu très sensiblement des droites (*fig.* 2).

Les caractéristiques de ces droites varient énormément avec la concentration, les conditions de formation des empois et la température à laquelle la mesure est effectuée. C'est pourquoi, nous proposons de définir une substance amylacée, pour une concentration, et des conditions de cuisson déterminées par cette droite dont l'équation est $\log D = a \log \tau + b$.

Il suffit par exemple, de caractériser le point d'intersection de cette droite avec l'abscisse correspondant à log ($D = 1\ s^{-1}$) et l'angle γ défini par sa cotangente.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) J. SCHURZ et coll., *Kolloïd Zeitschrift*, 148, 1956, p. 76; 154, 1957, p. 97; 155, 1957, p. 45 et 55; 177, 1961, p. 149. *Rheologica Acta*, 1, 1958, p. 261.

(2) K. EDELMANN, *Kautschuk u. Gummi*, 5, 1952, p. 120; *Faserforschung u. Textiltechn.*, 6, 1955, p. 269.

(3) I. LAMBRINOU, *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, n° 885 : *Einfluss von Fettzusätzen auf das rheologische Verhalten von Schlichteflotten*, 1960.

(4) Norme Afnor NF X 01-001, Normes fondamentales : nombres normaux, mars 1957.

(*École Supérieure de Chimie de Mulhouse*
24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Écarts à la stœchiométrie de la cémentite pure* Fe_3C. Note (*) de MM. **Walter Stuckens** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les propriétés magnétiques et structurales de la cémentite ont fait l'objet de nombreux travaux; cependant, des divergences peu importantes mais réelles, étant donnée la précision des méthodes, apparaissent dans la température du point de Curie et dans la valeur des paramètres cristallins. La majorité des auteurs [1], [2] est d'accord pour admettre l'existence d'écarts à la stœchiométrie sans qu'une étude systématique du phénomène ait été faite. Nous avons effectué cette étude systématique en préparant la cémentite pure et en faisant varier sa teneur en carbone.

Nous avons préparé la cémentite pure par carburation à 550°C d'oxydes de fer par un mélange $CO + H_2$ à 18 % de CO [3]. L'hydrogène est produit par électrolyse; l'oxyde de carbone est obtenu par passage d'oxygène électrolytique sur du graphite à 1100°C. La cémentite obtenue est absolument exempte de carbone libre; l'analyse thermomagnétique et rœntgenographique n'indiquent la présence que de cémentite, à l'exclusion de fer ou de magnétite.

Cette cémentite est caractérisée par son point de Curie : $\theta_c = 214°C$, et ses paramètres : $a = 4{,}5255$ Å, $b = 5{,}089$ Å, $c = 6{,}744$ Å $\pm 0{,}001$ Å. Même en modifiant les conditions expérimentales temps, température, pouvoir carburant du mélange $CO + H_2$, nous n'avons jamais observé l'existence de cémentite pure de point de Curie supérieur à 214°C.

Pour faire varier la teneur en carbone de la cémentite, nous pouvions choisir la décarburation ménagée par l'hydrogène, ou la graphitisation partielle. Le phénomène de graphitisation est beaucoup plus lent et c'est lui qui a été choisi.

La cémentite pure chauffée lentement graphitise dès 630°C suivant la réaction cémentite $\rightarrow$ ferrite + graphite. Mais [3] on sait qu'un recuit de plusieurs heures à une température voisine de la température de décomposition stabilise la cémentite, ce phénomène est accompagné d'une baisse de point de Curie de 214°C jusqu'à 208-209°C.

Quelques essais préliminaires nous ayant montré que l'abaissement du point de Curie s'accompagnait d'une contraction de la maille, nous avons provoqué une modification du point de Curie de la cémentite par recuit à différentes températures.

L'échantillon parfaitement dégazé à 500° est scellé sous vide en ampoule de silice. Le cycle thermique qu'il subit comprend un chauffage à la vitesse de 10°/h qui l'amène à la température T choisie, un maintien de 12 h à cette température T, une trempe à l'eau. Le point de Curie s'abaisse quand la température T croît, mais la cémentite reste la seule phase présente.

Quand T atteint et dépasse 750°C une quantité de ferrite de plus en plus importante accompagne la cémentite non décomposée dont le point de Curie continue à s'abaisser.

La décarburation par l'hydrogène est un phénomène trop brutal pour être employé ici; en effet la décarburation en ferrite commence dès 500°C, et devient très rapide au-delà de 550°C. Nous avons fait agir de petites quantités d'hydrogène en opérant de la manière suivante. L'échantillon est dégazé sous vide à la température ordinaire, si bien qu'il subsiste une quantité notable de gaz, surtout de l'hydrogène, absorbé chimiquement. Au cours du recuit, la cémentite est au contact d'une atmosphère décarburante, mais de volume limité.

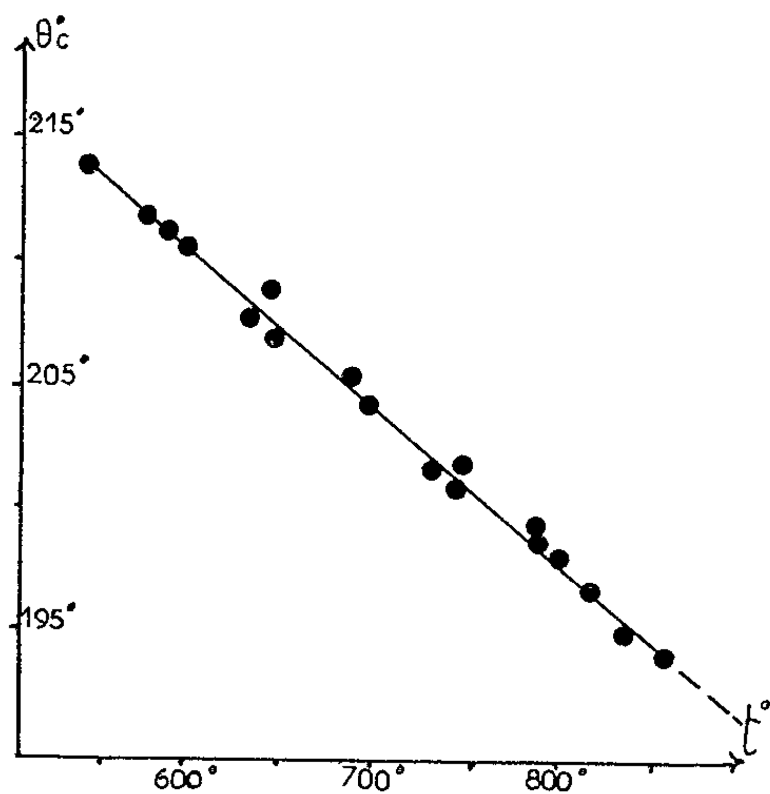


Fig. 1

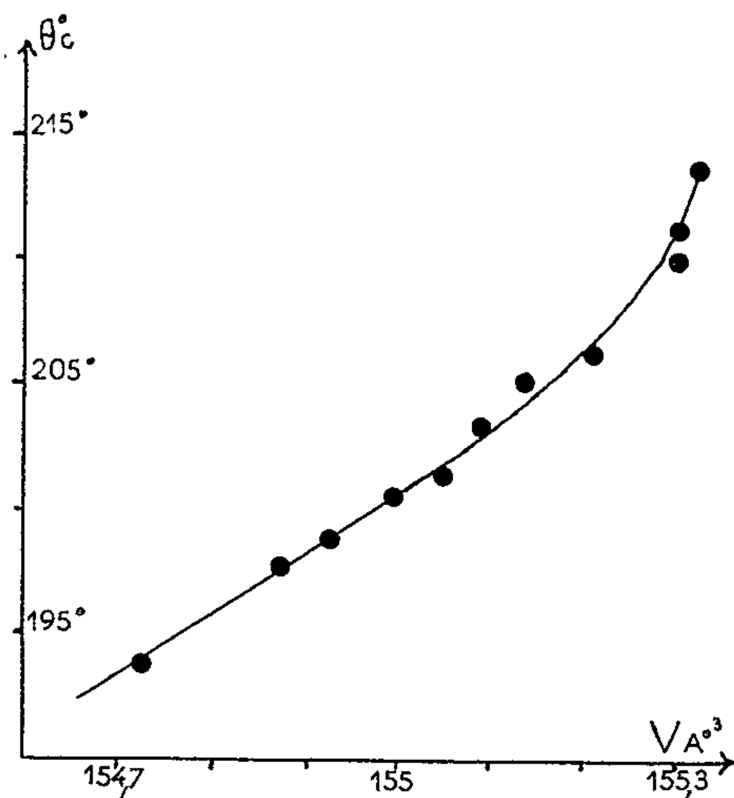


Fig. 2

Quel que soit le procédé employé les résultats sont identiques et les cémentites observées ont leur point de Curie qui s'abaisse de 214°C jusqu'à 194°C pour un échantillon recuit à 860°C. La figure 1 donne la variation du point de Curie en fonction de la température de recuit; cette variation est sensiblement linéaire.

Une mesure précise des paramètres cristallins a montré une variation des grandeurs *a*, *b*, *c* caractérisant la maille orthorhombique de la cémentite. La figure 2 montre la relation entre la valeur du point de Curie et le volume de la maille élémentaire. Nous avons établi que les paramètres *a* et *b* diminuent quand le point de Curie s'abaisse, alors que le paramètre *c* augmente. Cette particularité de la variation des paramètres et la contraction qui en résulte pour la maille élémentaire s'expliquent aisément par l'apparition d'une structure lacunaire par défaut de carbone. Ce phénomène est à rapprocher d'essais récents ([4]) sur le phosphure de palladium Pd_3P isomorphe de la cémentite. Ce phosphure présente de larges écarts à la stœchiométrie et quand la teneur en phosphore diminue, intervient une varia-

tion des paramètres analogue à celle qui vient d'être décrite pour la cémentite. Cependant, dans le cas de la cémentite, la faible variation du volume de la maille laisse croire que les écarts à la stœchiométrie doivent être faibles. L'étroit domaine de composition dans lequel peut exister la cémentite s'interprète bien par la nature des liaisons (5) qui entrent en jeu dans ce composé.

Nous pensons compléter cette étude de l'évolution de la cémentite par des mesures de moment magnétique.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) J. Petch, *J. Iron and Steel Inst.*, 1, 1944, p. 143.

(2) Schwartz, *J. Iron and Steel Inst.*, 11, 1938, p. 205.

(3) Osdoit, *Mem. Scient. Rev. Met.*, 57, 1960, p. 194.

(4) Mme E. Fruchart-Triquet, R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 323 et 3263.

(5) A. Michel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1528; *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5], 1961, p. 143.

(*Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay*
et *Laboratoire Central de Recherches des Établissements Kühlmann.*)

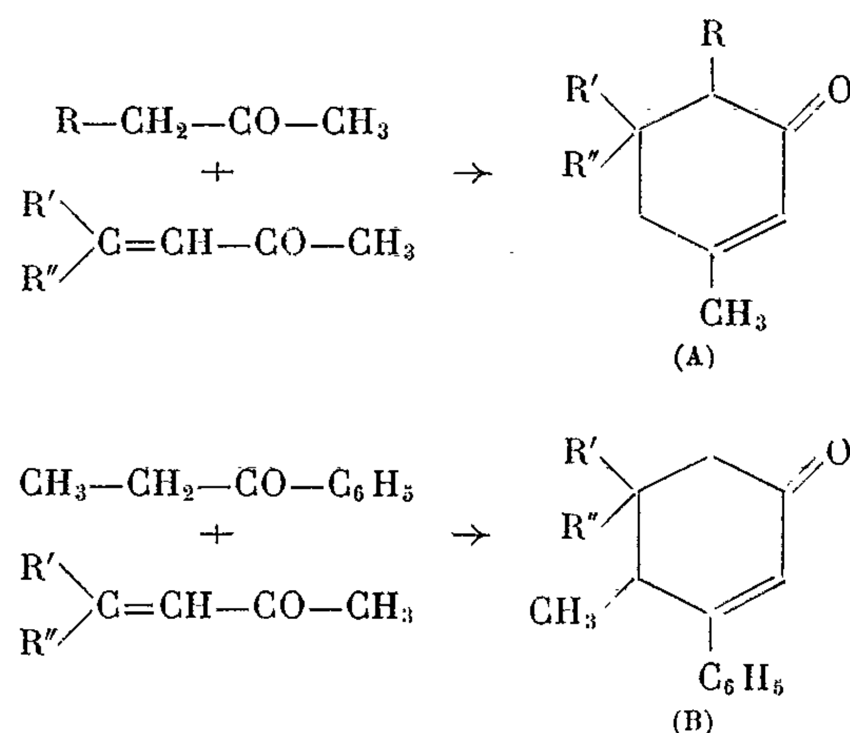
CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions nucléophiles des cétones saturées sur des méthylcétones α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Robert Chapurlat** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Certaines additions de Michael entre cétones saturées et méthylcétones α-éthyléniques permettent d'obtenir des cyclohexénones, correspondant dans le cas où les cétones saturées sont également des méthylcétones, à une déshydratation entre le groupement carbonyle provenant de la cétone éthylénique et le radical méthyle provenant de la cétone saturée.

Poursuivant l'étude de la réaction de Michaël entre cétones saturées et cétones α-éthyléniques ([1]), ([2]), nous avons engagé avec la pentène-3 one-2, l'oxyde de mésityle et la phényl-4 butène-3 one-2 : la méthyléthylcétone, la méthylbenzylcétone et la propiophénone.

Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites dans une Note précédente ([1]).

On obtient directement une cyclohexénone du type (A) avec la méthyléthylcétone ou la méthylbenzylcétone et une cyclohexénone du type (B) avec la propiophénone :



On remarque qu'il n'y a qu'une seule possibilité de cyclodéshydratation dans le cas de la propiophénone (B) en raison de la position du groupement phényle.

Les cyclohexénones provenant de la méthyléthylcétone et de la méthylbenzylcétone (A) dont nous montrerons la structure dans une publication ultérieure, sont formées par cyclodéshydratation entre le groupement carbonyle de la cétone éthylénique et le radical méthyle de la cétone saturée.

Les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

Réactifs.	Produits obtenus.	Rdt %.
Réaction selon (A).		
Méthyléthylcétone ($R = CH_3$) et pentène-3 one-2 ($R' = CH_3$, $R'' = H$)...	Triméthyl-3.5.6 cyclohexène-2 one-1 (I)	26
oxyde de mésityle ($R' = R'' = CH_3$)....	Tétraméthyl-3.5.5.6 cyclohexène-2 one-1 (II)	10
phényl-4 butène-3 one-2 ($R' = C_6H_5$, $R'' = H$)........................	Diméthyl-3.6 phényl-5 cyclohexène-2 one-1 (III)	24
Méthylbenzylcétone ($R = C_6H_5$) et pentène-3 one-2 ($R' = CH_3$, $R'' = H$)...	Diméthyl-3.5 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 (IV)	80
oxyde de mésityle ($R' = R'' = CH_3$)....	Phényl-6 triméthyl-3.5.5 cyclohexène-2 one-1 (V)	73
phényl-4 butène-3 one-2 ($R' = C_6H_5$, $R'' = H$)..........................	Diphényl-5.6 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (VI)	67
Réaction selon (B).		
Propiophénone et oxyde de mésityle ($R' = R'' = CH_3$)....	Phényl-3 triméthyl-4.5.5 cyclohexène-2 one-1 (VII)	20
phényl-4 butène-3 one-2 ($R' = C_6H_5$, $R'' = H$)........................	Diphényl-3.5 méthyl-4 cyclohexène-2 one-1 (VIII)	30

Triméthyl-3.5.6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (I), $C_9H_{14}O$. — Liquide; $É_{4,5}$ 85-86°; d_4^{25} 0,934; n_D^{25} 1,4820; *semicarbazone*, F 146° (méthanol).

Tétraméthyl-3.5.5.6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (II), $C_{10}H_{16}O$. — Liquide; $É_{13}$ 118°; d_4^{25} 0,922; n_D^{25} 1,5112; *semicarbazone*, F 175-176° (acétate d'éthyle).

Diméthyl-3.6 *phényl*-5 *cyclohexène*-2 *one*-1 (III), $C_{14}H_{16}O$. — Liquide; $É_1$ 142°; d_4^{25} 1,042; n_D^{25} 1,5556; *semicarbazone*, F 210° (méthanol).

Diméthyl-3.5 *phényl*-6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (IV), $C_{14}H_{16}O$. — Solide; $É_{1,5}$ 178°; F 81; (méthanol).

Phényl-6 *triméthyl*-3.5.5 *cyclohexène*-2 *one*-1 (V), $C_{15}H_{18}O$. — Solide; $É_1$ 127-130°; F 56-57° (méthanol).

Diphényl-5.6 *méthyl*-3 *cyclohexène*-2 *one*-1 (VI), $C_{19}H_{18}O$. — Solide; F 136° (méthanol).

Phényl-3 *triméthyl*-4.5.5 *cyclohexène*-2 *one*-1 (VII), $C_{15}H_{18}O$. — Liquide; $É_1$ 148°; d_4^{25} 1,031; n_D^{25} 1,5657; *semicarbazone*, F 211° (méthanol).

Diphényl-3.5 *méthyl*-4 *cyclohexène*-2 *one*-1 (VIII), $C_{19}H_{18}O$. — Solide; F 120° (méthanol).

Nous poursuivons l'étude de l'addition des méthylcétones saturées sur les méthylcétones éthyléniques afin de déterminer l'influence des substituants sur la structure de la cyclohexénone formée; la cyclodéshydratation se faisant dans certains cas (3) aux dépens de l'oxygène du groupement carbonyle de la cétone saturée.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) J. COLONGE, J. DREUX et R. CHAPURLAT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 252.

(2) R. CHAPURLAT et J. DREUX, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1529.

(3) J. DREUX, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 1443.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organocadmiens aliphatiques sur la benzoquinone.* Note (*) de Mlle **Monique Langlais**, MM. **André Buzas** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du diéthylcadmium sur la paraquinone permet d'isoler l'éthylhydroquinone, par suite d'une addition du type I — 4 et aromatisation du noyau.

L'action des dérivés organomagnésiens sur les quinones est généralement assez complexe et conduit, le plus souvent, à des mélanges difficilement séparables. Cette action peut, en effet, se traduire par une addition, simple ou double, sur les groupements CO, ainsi que sur les systèmes conjugués cétoniques α, β-éthyléniques, constituant le cycle quinonique. Il se forme le plus souvent, en même temps, des huiles, résines ou goudrons provenant de diverses polymérisations, ainsi qu'une proportion importante du diphénol due à la réduction de la quinone.

Nous avons pensé simplifier la question en utilisant les dérivés organocadmiens, beaucoup moins réactifs, puisque généralement peu actifs sur les groupements C=O non spécialement activés ([1]). On peut ainsi envisager, *a priori*, deux genres d'action :

1° une addition normale, du type I-2, sur l'une seulement des deux fonctions C=O, activée par la présence de la deuxième, dont l'effet peut être transmis par les liaisons éthyléniques;

2° une addition du type I-4 sur l'un des deux systèmes conjugués susceptible de se trouver activé par l'autre.

Nous avons étudié l'action du diéthylcadmium, préparé par déplacement de l'organomagnésien, dans les conditions habituelles. La condensation avec la paraquinone a été effectuée au départ de 2 mol de bromure d'éthylmagnésium dosé, soit après déplacement par $CdCl_2$, 1 mol de diéthylcadmium. A la solution éthérée, il a été ajouté 1 mol de paraquinone également dissoute dans l'éther. La réaction, assez vive, provoque l'ébullition du solvant et l'on peut observer l'apparition de colorations très intenses, vraisemblablement dues à des phénomènes d'oxydoréduction entre composés quinoniques et phénoliques. La décomposition a été effectuée soit par l'acide sulfurique dilué, soit par l'eau seule, sans aucun changement des résultats. Après chasse du solvant, on obtient un produit brut brun et huileux, qui cristallise partiellement.

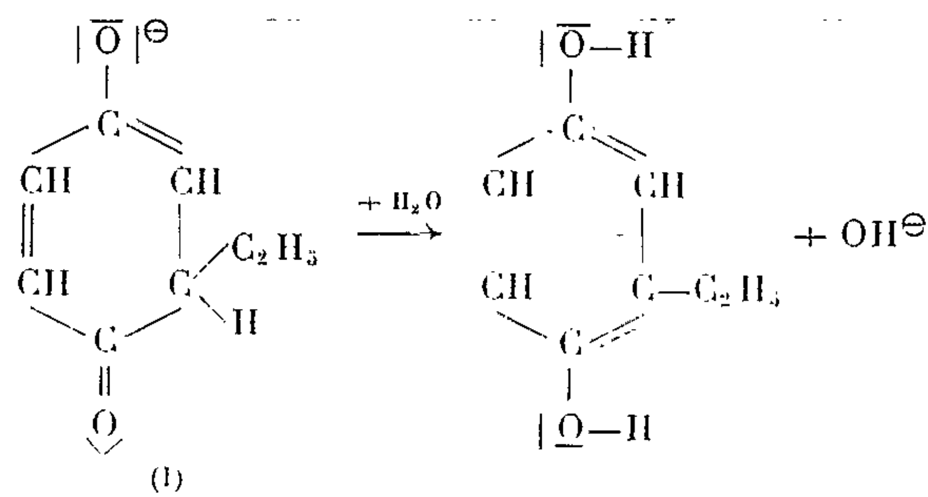
Une extraction à la soude diluée permet de séparer, en quantités sensiblement égales, une huile neutre brune, assez épaisse, incristallisable et vraisemblablement assez fortement polymérisée, d'où rien n'a pu être isolé et une fraction à caractère acide, que nous avons soumise à une chromatographie sur alumine neutre. On a pu ainsi en extraire deux produits solides incolores, fondant respectivement à 170 et 112°.

La fraction fondant à 170° est constituée par de l'hydroquinone. Nous l'avons identifiée par son point de fusion, en mélange avec un échantillon de ce produit et par l'identité des spectres infrarouges. Cette fraction

correspond à un rendement de 25 % environ, par rapport à la quinone initiale. Notons que cette formation est déjà classique dans l'action des organomagnésiens avec les quinones, même, comme c'est ici le cas, lorsque le dérivé organométallique est d'un type habituellement peu réducteur.

Quant à la fraction fondant à 112°, elle a été identifiée avec l'éthylhydroquinone, par point de fusion du mélange avec un échantillon reproduit par synthèse, selon (²). Il y a, de plus, identité rigoureuse entre les spectres infrarouges de ces deux composés.

La formation de l'éthylhydroquinone résulte très probablement d'une addition I-4, conduisant à un énolate (I), suivie d'une énolisation du deuxième groupement, aboutissant ainsi à l'aromatisation du noyau.



En conclusion, l'action du diéthylcadmium sur la paraquinone permet d'obtenir directement, avec un rendement de 25 %, l'éthylhydroquinone. Il s'agit d'une addition simple du type I-4, sur l'un des deux groupements carbonylés éthyléniques conjugués, rendu vraisemblablement actif vis-à-vis des organocadmiens par la présence du deuxième. L'évolution vers la forme diphénolique favorisée par l'énergie de résonance du noyau est différente de ce qu'on observe généralement dans l'action des dérivés organomagnésiens :

1° en série aliphatique, où c'est au contraire l'énolate initial qui revient à la forme cétonique;

2° avec les quinones polynucléaires qui ont été le plus étudiées à ce sujet, et donnent généralement des mélanges assez complexes.

Dans l'un ou l'autre cas, ceci s'explique par la stabilité relativement plus grande de la forme cétonique, et ne peut donc être considérée comme une différence de réactivité du dérivé cadmien.

Notons, enfin, que nous n'avons isolé aucun produit résultant d'une addition du type I-2, et ceci est aussi contraire à ce qui se passe dans les deux cas ci-dessus, mais peut provenir d'une différence de réactivité des organocadmiens et magnésiens, bien que l'importance des huiles et résines non identifiables empêche d'établir un bilan complet.

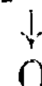
(*) Séance du 13 novembre 1961.
(¹) *Voir* notamment : P. FRÉON et F. TATIBOUËT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1361.
(²) CLEMMENSEN, *Berichte*, 47, 1914, p. 55.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de phosphonates à fonction carbonyle.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Georges Sturtz**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le phosphite diéthylique sodé a été traité par divers éthers énoliques et cétals halogénés. Les composés obtenus ont été hydrolysés à froid. Ils ont conduit, avec un rendement quantitatif, aux phosphonates cétoniques.

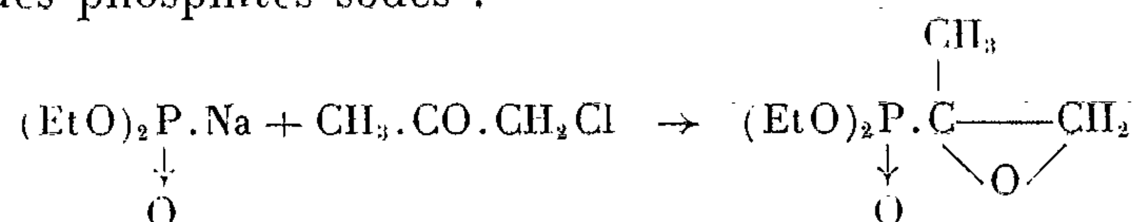
L'abondante littérature sur les phosphonates $(RO)_2P.R$ ne fait mention



que de rares représentants à fonction cétone ou aldéhyde. Cependant la réactivité de ces groupements permet des modifications variées de la chaîne alcoylée et donne à ces composés un intérêt évident.

La phosphonation s'effectue par action d'un dérivé halogéné sur un phosphite sodé. Un réactif aussi basique interdit l'emploi des cétones halogénées $R.CO(CH_2)_nX$, tout au moins si $n \leqq 4$ pour lesquelles les réactions sont anormales.

Si $n = 1$ (cétones α-halogénées) l'attaque nucléophile du carbonyle conduit souvent à un époxyde. C'est le cas des cyanures alcalins, c'est aussi celui des phosphites sodés :

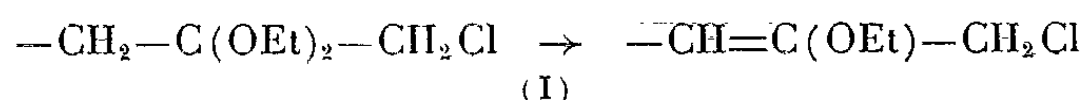


réaction signalée pour la chloracétone ([1]), l'α-bromocamphre ([2]) l'α-chlorocyclohexanone ([3]), etc.

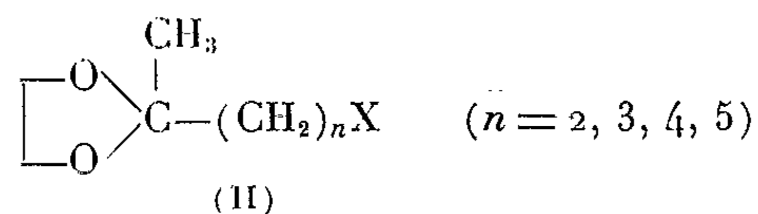
Si $n = 2$ il y a surtout enlèvement de HX.

Si $n = 3$ et 4 l'élimination du proton en α de CO conduit à un cycle en C_3 ou C_4.

Les substitutions nucléophiles deviennent normales si l'on s'adresse aux éthers énoliques ou aux acétals halogénés. Aux acétals α-halogénés, peu réactifs, on a substitué les éthers énoliques (I) qu'ils donnent par décomposition et qui présentent un halogène allylique.



Pour les autres cétones on a fait appel aux cétals cycliques (II)



qui réagissent régulièrement surtout pour $n > 2$. Le phosphite a été sodé en milieu ethéré ([4]). On lui ajoute ensuite du diméthylformamide puis, lentement, le dérivé halogéné. On élimine l'halogénure de sodium par centrifugation pour éviter toute hydrolyse et distille la solution obtenue.

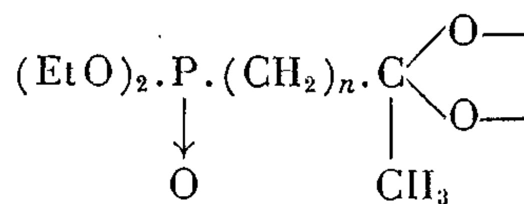
Dans les tableaux suivants figurent les phosphonates (III) et (IV) ainsi obtenus.

Phosphonates $(EtO)_2P.R$

O

(III)

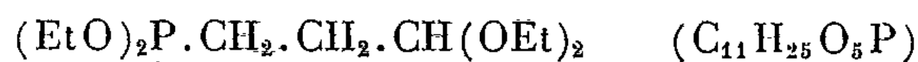
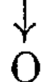
Composition.	R.	É/p.	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).
$C_9H_{19}O_4P$...	$-CH_2.C(OEt)=CH_2$	98/0,1	1,4510/19	1,056	60
$C_{10}H_{21}O_4P$...	$-CH(CH_3).C(OEt)=CH_2$	102/0,1	1,4570/18	1,051	63
$C_{10}H_{21}O_4P$...	$-CH_2.C(OEt)=CH.CH_3$	100/0,1	1,4481/18	1,045	60
$C_{12}H_{23}O_4P$...	EtO (cycle)	125/1	1,4728/18	1,087	55


$(EtO)_2.P.(CH_2)_n.C(CH_3)(O—)(O—)$, avec P→O

(IV)

Composition.	n.	É/p.	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).
$C_{10}H_{21}O_5P$	2	128/0,1	1,4456	1,106	10
$C_{11}H_{23}O_5P$	3	128/0,05	1,4490/18	1,101	80
$C_{12}H_{25}O_5P$	4	138/0,05	1,4460/25,5	1,074	72
$C_{13}H_{27}O_5P$	5	155/0,05	1,4491/22	1,064	75

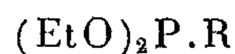
Par la même méthode on a préparé à partir de $Cl.CH_2.CH_2.CH(OEt)_2$ le dérivé


$(EtO)_2P.CH_2.CH_2.CH(OEt)_2$ $(C_{11}H_{25}O_5P)$

O

(V)

($É_{0,1}$ 120°; n_D^{18} 1,4310; d_4^{18} 1,027)

Les phosphonates (III) et (IV) ont été hydrolysés à froid par HCl N/10. Ils ont donné, avec un rendement quantitatif, les cétophosphonates (VI) dont on a préparé les *p*.nitrophénylhydrazines (NPH).


$(EtO)_2P.R$

O

(VI)

Composition.	R.	É/p.	n_D^t.	d_4^t.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	NPH F (° C)
$C_7H_{15}O_4P$...	$-CH_2.CO.CH_3$	98/1	1,4350/19	1,111	43,29	43,24	7,79	8,38	135
$C_8H_{17}O_4P$...	$-CH(CH_3).CO.CH_3$	82/0,05	1,4359/18	1,090	46,14	45,61	8,24	8,36	135
$C_8H_{17}O_4P$...	$-CH_2.CO.C_2H_5$	100/1	1,4361/18	1,084	46,14	45,84	8,24	8,56	143
$C_8H_{17}O_4P$...	$-(CH_2)_2.CO.CH_3$	103/0,05	1,4409/19	1,095	46,14	46,56	8,24	8,36	-
$C_9H_{19}O_4P$...	$-(CH_2)_3.CO.CH_3$	115/0,5	1,4420/18	1,074	48,69	48,92	8,63	8,76	138
$C_{10}H_{21}O_4P$...	$-(CH_2)_4.CO.CH_3$	119/0,05	1,4423/23	1,050	50,85	50,79	8,97	9,49	100
$C_{11}H_{23}O_4P$...	$-(CH_2)_5.CO.CH_3$	147/0,25	1,4410/23	1,028	52,77	52,98	9,26	9,25	88

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) B. A. ARBUZOV, V. S. VINOGRADOVA et N. A. POLEZNAEVA, *Izvest Akad Nauk S.S.S.R., Otdel khim Nauk*, 1959, p. 41-49.

(2) B. A. ARBUZOV, V. S. VINOGRADOVA et N. A. POLEZNAEVA, *Doklady Akad Nauk S. S. S. R.*, 121, 1958, p. 641.

(3) B. A. ARBUZOV, V. S. VINOGRADOVA et N. A. POLEZNAEVA, *Izvest Akad Nauk*, 1960, p. 832-841.

(4) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus compounds*, I, Willey and Sons, New-York, 1950, p. 194.

(*Faculté des Sciences, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des* N, N-*éthylène* N'-*arylurées*. Note de MM. **Henry Najer**, **René Giudicelli**, **Jacques Menin** et **Claude Morel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de nos travaux ([1]), ([2]) sur les arylamino-2 oxazolines (I), nous nous sommes proposé de trouver une voie d'accès à ces composés différente de celle consistant à cycliser les N-aryl N'-β-chloroéthylurées (II) en milieu aqueux, employée jusqu'ici.

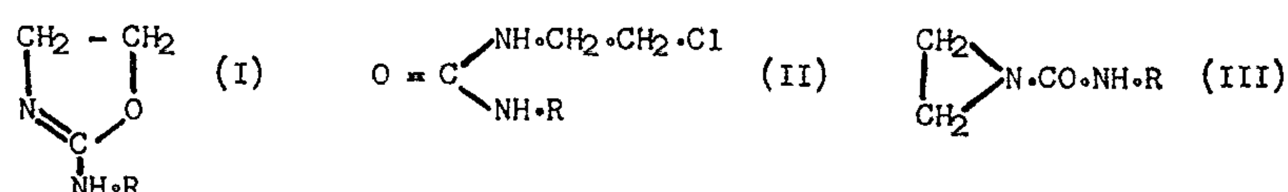


Schéma A.

Gabriel et Stelzner ([3]), chauffant la N, N-éthylène N'-phénylurée (II, $R=C_6H_5$) en milieu chlorhydrique concentré, isolent une base impure, en faible quantité, qu'ils présument être la phénylamino-2 oxazoline (I, $R=C_6H_5$). Notre attention fut à nouveau attirée sur cette méthode par un récent travail de Tisler ([4]) qui prépare un certain nombre d'arylamino-2 thiazolines (IV) par chauffage d'une N, N-éthylène N'-arylthiourée (V) dans l'acide chlorhydrique concentré.



Schéma B.

En reproduisant l'expérience de Gabriel et Stelzner, nous avons isolé, avec un rendement brut d'à peine 25 %, une base effectivement identifiée à la phénylamino-2 oxazoline (I, $R=C_6H_5$) mais dont nous n'avons pas réussi à séparer, malgré de nombreuses recristallisations, une substance analytiquement pure.

Nous avons donc essayé de réaliser la transposition des urées (III) en arylamino-2 oxazolines (I) dans des conditions plus satisfaisantes, en recherchant d'autres agents d'isomérisation que l'acide chlorhydrique.

Heine, Fetter et Nicholson ([5]) signalent que les aroyl-1 aziridines (VI), par un chauffage prolongé au sein de l'acétone en présence d'iodure de sodium ou de sulfocyanure de potassium, s'isomérisent, avec d'excellents rendements, en aryl-2 oxazolines (VII).



Schéma C.

Les N, N-éthylène N′-aryl urées (III), chauffées pendant 25 à 30 h avec un fort excès d'iodure de sodium dans l'acétone, ne produisent pas les arylamino-2 oxazolines (I) attendues, mais des aryl-1 imidazolidinones-2 (VIII), ces dernières identifiées, par leurs points de fusion et leurs spectres infrarouges, aux mêmes composés (VIII) préparés par cyclisation des N-aryl N′-β-chloroéthylurées (II) en milieu alcalin. Cette isomérisation s'expliquerait en admettant une ouverture du cycle de l'aziridine (III) et l'addition de l'iodure de sodium, suivies d'une tautomérisation, puis d'une cyclisation interne pour former l'imidazolidinone-2 (VIII) :

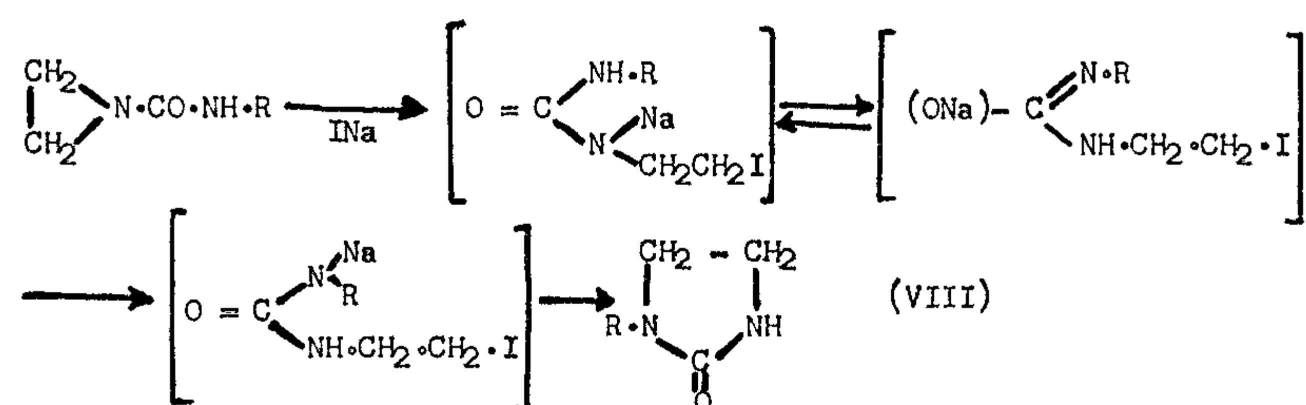


Schéma D.

Les N, N-éthylène N′-arylurées (III) chauffées pendant près de 30 h avec un fort excès de sulfocyanure de potassium dans l'acétone, ne se transposent pas en arylamino-2 oxazolines (I), mais forment des N-thiazolinyl N′-arylurées (X) qu'on isole sous forme de leurs sels potassiques, et qu'on libère de ces derniers par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué, puis alcalinisation par la soude à pH 6. Leur structure a été confirmée en les identifiant, par leurs points de fusion et leurs spectres infrarouges, aux mêmes composés préparés par action d'un isocyanate d'aryle sur l'amino-2 thiazoline. Cette réaction s'explique en admettant l'ouverture du cycle de l'aziridine (III) suivie de l'addition du sulfocyanure de potassium, d'où formation d'une imino-2 carboxamide-3 thiazolidine (IX) qui, sous l'effet de la chaleur, s'isomérise en N-thiazolinyl N′-arylurée (X).

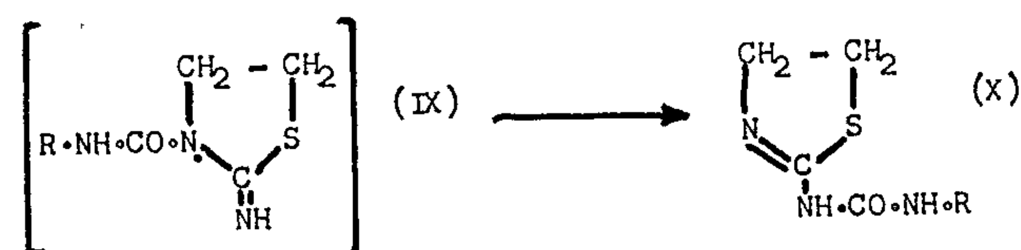


Schéma E.

Ce mécanisme est en accord avec les observations de Gabriel et Colman [6] qui, en faisant agir l'acide thiocyanique sur la phényl-2 aziridine (XI), isolent la phényl-5 amino-2 thiazoline (XII), et de Fromm et Kapeller-Adler [7] qui montrent que l'imino-2 thiocarboxanilide-3 thiazolidine (XIII)

s'isomérise, sous l'effet de la chaleur, en N-thiazolinyl N'-phényl thiourée (XIV).

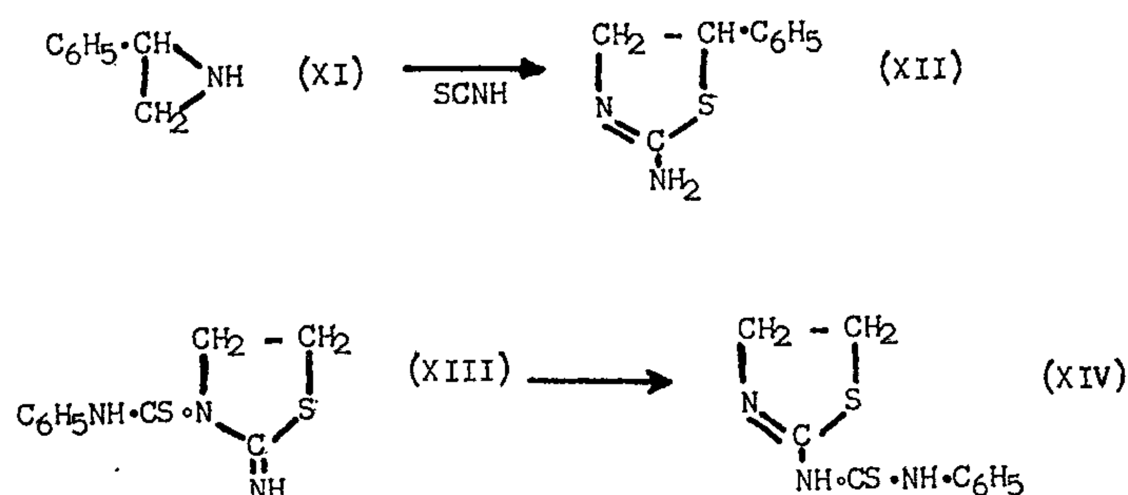


Schéma F.

Les N, N-éthylène N'-arylurées (III) utilisées au cours de ce travail se préparent presque quantitativement en mettant en présence, dans l'éther, des quantités équimoléculaires d'éthylènimine et d'un isocyanate d'aryle.

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés les points de fusion de quelques N, N-éthylène N'-arylurées (III), aryl-1 imidazolidinones-2 (VIII) et N-thiazolinyl N'-arylurées (X), isolées au cours de ces recherches.

R.	(III) (°C).	(VIII) (°C).	(X) (°C).
Phényle	82-83 [a]	162,5 [b]	157-159
m-tolyle	70	138-139	144-145
p-tolyle	99	194-195 [c]	170-171
o-chlorophényle	Huileux	181-182	175-176
m-chlorophényle	94,5 [d]	121	182
p-chlorophényle	137-138 [e]	178-179 [f]	189-190
p-anisyle	115-116	210 [g]	153-155
p-nitrophényle	175-176	245	225
Dichloro-2,5 phényle	86-87	176	160
Dichloro-3,4 phényle	103 [h]	187	171
α-naphtyle	108-109	166-167 [i]	185-186

[a] F 82-83° [4]; [b] F 162-163° [8]; [c] F 196,3-197°,5 [8]; [d] F 93,8-95°,2 [9]; [e] F 134-135° [9]; [f] F 178-179° [1]; [g] F 211-212° [8]; [h] F 103,5-104° [9]; [i] F 180,4-181°,6 [10].

(1) H. NAJER, P. CHABRIER et R. GIUDICELLI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 352.
(2) H. NAJER et R. GIUDICELLI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1650.
(3) S. GABRIEL et R. STELZNER, *Ber. Chem. Ges.*, 28, 1895, p. 2936.
(4) M. TISLER, *Archiv. Pharmacie*, 291, 1958, p. 457.
(5) H. W. HEINE, M. E. FETTER et E. M. NICHOLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2202.
(6) S. GABRIEL et J. COLMAN, *Ber. Chem. Ges.*, 47, 1914, p. 1866.
(7) E. FROMM et R. KAPELLER-ADLER, *Ann. Chem.*, 467, 1928, p. 240.
(8) A. F. MC KAY, N. R. R. PARK et J. S. VIREN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3659.
(9) B. C. FISCHBACK et G. H. HARRIS, brevet américain n° 2.775.587 du 25 décembre 1956; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 9700 *e*.
(10) B. M. BLOOM, J. F. GORDOCKI, D. E. HUTCHBON et G. D. LAUBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5072.

(Service de Recherches des Laboratoires Dausse, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés mono- et dinitrés de l'anhydride chloro-4 naphtalique.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Pierre Jacquignon** et Mlle **Colette Desjardin**, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir du chloro-5 acénaphtène, on a préparé l'anhydride chloro-4 nitro-5 naphtalique et deux de ses isomères; par nitration de ces trois corps, on a obtenu ensuite trois anhydrides chloro-4 dinitronaphtaliques différents les uns des autres.

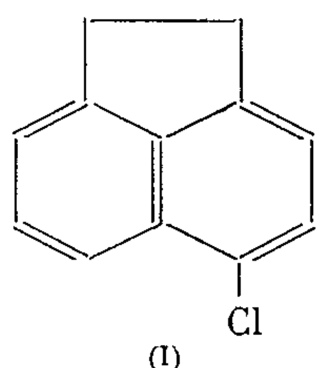
Dans plusieurs de nos publications, nous avions pu montrer que les anhydrides naphtaliques à la fois bromés et nitrés se comportent comme d'excellents accepteurs d'électrons, fournissant ainsi aisément des complexes équimoléculaires stables et fortement colorés avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les indoles, les carbazoles, etc. (1). Il était alors intéressant d'examiner le comportement, vis-à-vis des mêmes donneurs d'électrons, des anhydrides naphtaliques à la fois chlorés et nitrés.

Pour une telle étude, la matière première de départ qui nous a semblé le plus commode est le chloro-5 acénaphtène (I), que nous préparons selon la littérature (2) en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur l'acénaphtène en milieu chloroformique; le produit obtenu bout vers 171° sous 15 mm., et fond à 78°,5 après recristallisation dans l'éthanol (la littérature indique F 70°,5, et $É_{770}$ 319°). Par nitration du composé (I), on obtient le chloro-4 nitro-5 acénaphtène (II), fondant bien à 138° comme l'indique Farnell (3).

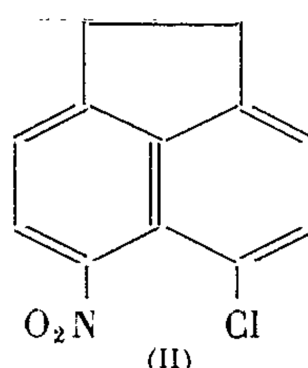
L'oxydation du composé (II) s'effectue de la façon suivante : A une solution de 20 g de cette substance dans 100 ml d'acide acétique glacial, on ajoute 20 g d'acide chromique, et le mélange est chauffé une demi-heure au reflux, puis ensuite 2 h au bain-marie pour parfaire l'oxydation. On verse dans l'eau, essore le solide formé, et le recristallise dans l'acide acétique, puis dans l'éthanol; on obtient ainsi, avec de bons rendements, l'*anhydride chloro-4 nitro-5 naphtalique* (III) sous forme de longues aiguilles jaune pâle, sublimables (à partir de 245°), et fondant à 290° ($C_{12}H_4O_5NCl$, calculé %, C 51,9; H 1,4; N, 50; Cl 12,6; trouvé %, C 52,2; H 1,4; N 4,9; Cl 12,9). Ce composé avait été signalé brièvement par Farnell, qui ne l'a toutefois pas caractérisé. En nitrant l'anhydride (III) ainsi obtenu (5 g), en milieu sulfurique (50 ml) par le mélange sulfonitrique (1,5 g d'acide nitrique $d = 1{,}49$ et 1,5 ml d'acide sulfurique) à 70° environ (4 h de chauffage), on obtient un *anhydride chloro-4 dinitro-5, x naphtalique* B, cristallisant de l'éthanol sous forme de fines aiguilles jaunâtres, F 248° ($C_{12}H_3O_7N_2Cl$, calculé %, C 44,7; H 0,9; trouvé %, C 44,3; H 1,2). Dans la molécule de ce composé, le second groupe nitro pourrait être fixé en position 3.

Un deuxième anhydride chloro-4 nitronaphtalique a été préparé par nitration directe de l'anhydride chloro-4 naphtalique, en milieu sulfurique,

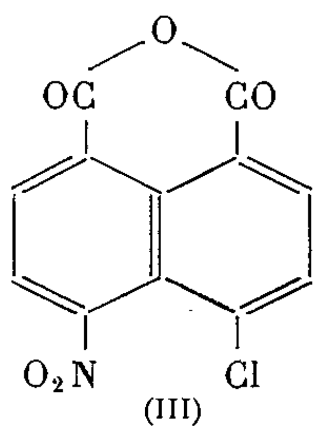
au moyen d'acide nitrique $d = 1,49$, et à basse température ($< 30°$); cet *anhydride chloro-4 nitro-x naphtalique* A cristallise de l'acide acétique sous forme de fines aiguilles jaunâtres, F 230-231° ($C_{12}H_4O_5NCl$, calculé %, N 5,0; Cl 12,6; trouvé %, N 5,0; Cl 12,8). La nitration de l'anhydride chloro-4 naphtalique n'a donc pas eu lieu en position 5, la position la plus probable étant soit la position 3, soit la position 6. Lorsqu'on traite une solution de 5 g de l'anhydride chloro-4 nitro-x naphtalique ainsi préparé dans 50 cm³ d'acide sulfurique par 1,5 g d'acide nitrique (dissous dans 2 ml de H_2SO_4) et qu'on chauffe une demi-heure à 50°, on obtient un *anhydride chloro-4 dinitro-x, y naphtalique* B′ cristallisant du benzène en fines aiguilles jaunâtres, F 195-196° (les cristaux solvatés fondent déjà vers 171°), qui a déjà été signalé par deux auteurs polonais ([4]), lesquels indiquent F 193°. Dans la molécule de ce composé, il se peut que les groupements nitro occupent les positions 3 et 6 (formule IV); il n'est pas non plus impossible, étant donné



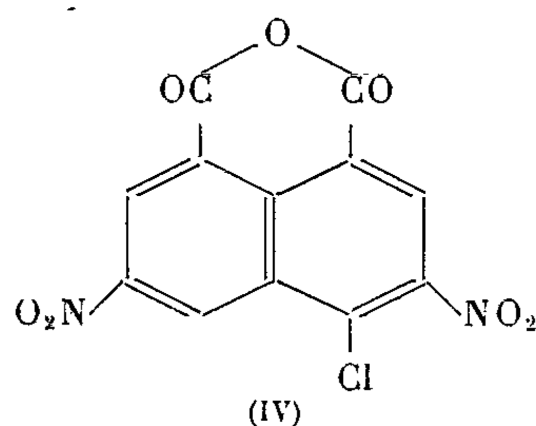
(I)



(II)



(III)



(IV)

le point de fusion relativement peu élevé du produit, qu'il s'agisse d'un mélange irrésoluble de deux anhydrides chloro-4 dinitronaphtaliques isomères.

Enfin, un troisième anhydride chloro-4 nitronaphtalique a pu être préparé par oxydation chromique en milieu acétique, d'un chloro-5 nitro-acénaphtène isomère du chloro-4 nitro-5 acénaphtène, et qui a été signalé dans la littérature comme fondant à 166°, et se formant en petites quantités dans la nitration du chloro-5 acénaphtène. L'oxydation nous a fourni cet *anhydride chloro-4 nitro-x naphtalique* A′ sous forme d'un produit cristallisant de l'acide acétique aqueux sous forme de fines aiguilles presque incolores, F 275° ($C_{12}H_4O_5NCl$, calculé %, C 51,9; H 1,4; trouvé %, C 51,8; H 1,7). Par nitration de cet anhydride selon la méthode utilisée pour ses isomères cités plus haut, on aboutit à un *anhydride chloro-4 dinitro-x, y naphtalique* B″, cristallisant de l'acide acétique aqueux sous forme de

fins prismes jaunâtres, F 236° ($C_{12}H_3O_7N_2Cl$, calculé %, C 44,7; H 0,9; trouvé %, C 44,3; H 1,1).

Les six anhydrides naphtaliques chlorés et nitrés ainsi préparés se montrent d'excellents accepteurs d'électrons, comme nous le détaillerons dans un autre Recueil.

(1) *Voir* par exemple, N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1909.

(2) H. Crompton et M. Walker, *J. chem. Soc.*, 101, 1912, p. 958.

(3) G. Farnell, *J. chem. Soc.*, 123, 1923, p. 60.

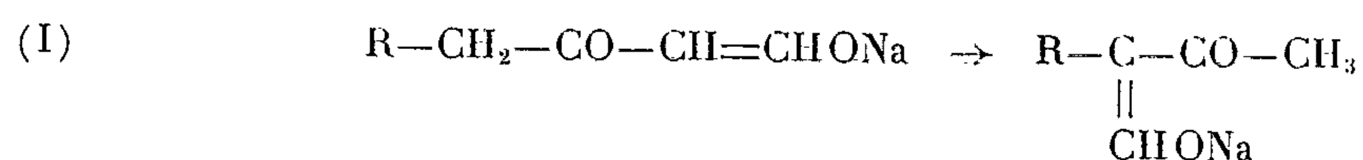
(4) K. Dziewoński et M. Zakrzewska-Baranowska, *Bull. Acad. Pol.*, A, 1927, p. 67.

(*Institut des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, S.-et-O.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transfert du groupement formyle des hydroxy-méthylène-cétones.* Note de M. **Louis Maurice Roch** et Mlle **Nicole Boulay**, présentée par M. Marcel Delépine.

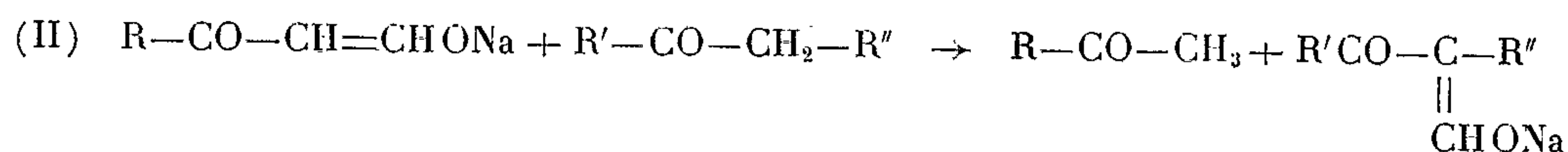
Il est possible de passer du dérivé hydroxyméthylénique ou α formylé d'une cétone, au dérivé α formylé d'une autre cétone par transfert du groupement formyle (—CHO) entre deux molécules différentes. Cette réaction de transfert confirme la réversibilité de l'ensemble du processus des réactions de Claisen dans certaines conditions expérimentales.

L'un de nous a montré (1) que la formylation des cétones du type $R—CH_2—CO—CH_3$ pouvait s'effectuer soit sur le carbone 1, soit sur le carbone 3 de la cétone. Le phénomène d'orientation qui n'est pas complètement élucidé, peut être attribué, entre autres, étant donné le caractère ionique et réversible (2) des réactions élémentaires intervenant dans les condensations de Claisen, à une transformation ultérieure dans les milieux polaires d'un dérivé en l'autre suivant le schéma simplifié (I) :



(I) $R—CH_2—CO—CH{=}CHONa \rightarrow R—C(=CHONa)—CO—CH_3$

Le schéma implique un transfert du groupement formyle à l'intérieur d'une molécule : c'est un processus intramoléculaire. Mais le même résultat peut être obtenu par des voies plus complexes faisant intervenir plusieurs molécules, donc par un processus intermoléculaire. Pour vérifier expérimentalement cette éventualité, nous avons étudié le transfert du groupement formyle entre deux molécules différentes suivant le schéma simplifié (II) :



(II) $R—CO—CH{=}CHONa + R'—CO—CH_2—R'' \rightarrow R—CO—CH_3 + R'CO—C(=CHONa)—R''$

qui représente le passage du dérivé hydroxyméthylénique d'une cétone au dérivé correspondant d'une autre cétone.

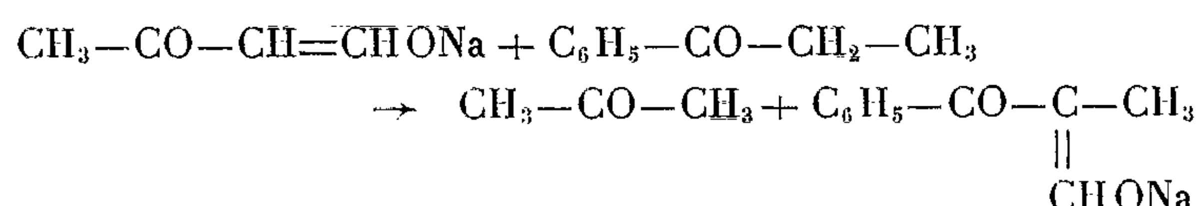
Nous avons constaté que dans certaines conditions expérimentales, ce transfert était possible.

Ainsi le dérivé sodé de l'hydroxyméthylène propanone :



$CH_3—CO—CH{=}CHONa$ (notes 1 et 2)

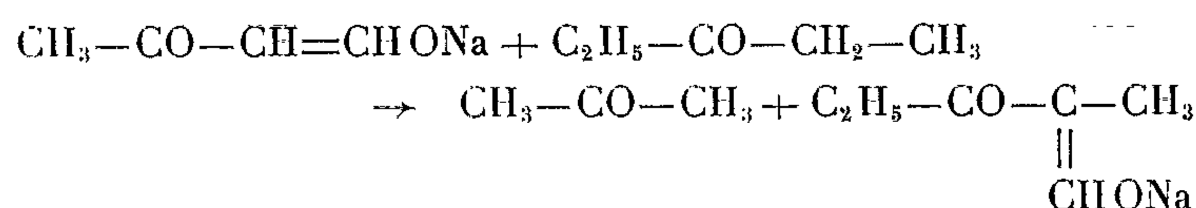
chauffé avec la propiophénone en présence d'éthanol anhydre (24 h à 60°) conduit au dérivé sodé de l'hydroxyméthylène propiophénone :



$$CH_3-CO-CH=CHONa + C_6H_5-CO-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + C_6H_5-CO-\underset{\underset{CHONa}{\parallel}}{C}-CH_3$$

Le dérivé libre, isolé en fin de traitement, recristallisé dans l'éther fond à 120°, Rdt 24 % (note 3).

En remplaçant la propiophénone par la pentanone-3 (diéthylcétone) on obtient par un traitement analogue le dérivé sodé de l'hydroxyméthylène-2 pentanone-3 :



$$CH_3-CO-CH=CHONa + C_2H_5-CO-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + C_2H_5-CO-\underset{\underset{CHONa}{\parallel}}{C}-CH_3$$

En fin de traitement, on isole le dérivé libre : $\acute{E}_{18}$ 55°, Rdt 14 % (note 3) qui a été identifié.

Nous avons effectué des réactions de transfert analogues à partir du sel de sodium de la formyl-1 méthyl-4 pentanone-2 :

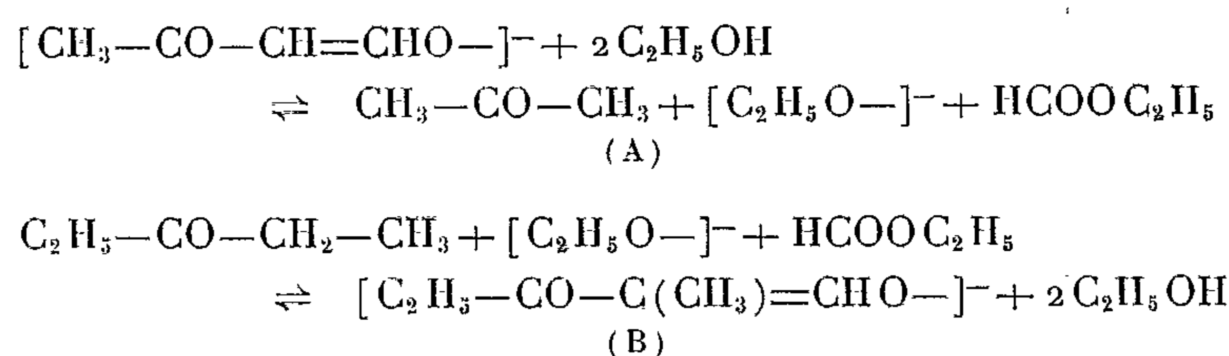


$$(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CH=CHONa$$

et à partir du sel de sodium de la formyl-1 diméthyl-3.3 butanone-2 (formylpinacolone) $(CH_3)_3C-CO-CH=CH\,ONa$. En présence de propiophénone, nous avons obtenu la formyl propiophénone avec des rendements comparables à ceux indiqués plus haut.

Les résultats observés semblent confirmer la réversibilité du processus réactionnel des condensations de Claisen.

La transformation : formyl propanone → formyl-pentanone-3 peut être schématisée par les deux équilibres A et B :



$$[CH_3-CO-CH=CHO-]^- + 2\,C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3-CO-CH_3 + [C_2H_5O-]^- + HCOOC_2H_5 \quad (A)$$

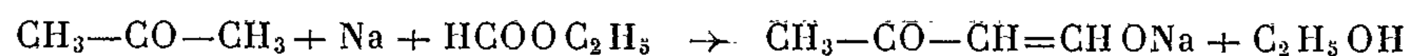
$$C_2H_5-CO-CH_2-CH_3 + [C_2H_5O-]^- + HCOOC_2H_5 \rightleftharpoons [C_2H_5-CO-C(CH_3)=CHO-]^- + 2\,C_2H_5OH \quad (B)$$

Au cours du traitement, nous avons constaté la présence des deux cétones, des deux dérivés formylés et du formiate d'éthyle. La connaissance de la composition de ce mélange en fin de réaction doit permettre de préciser le mécanisme des condensations de formylation ainsi que le rôle du solvant dans l'orientation de ces réactions.

L'évaluation précise des proportions des dérivés formylés obtenus est indispensable à une étude approfondie de la réaction.

Nous poursuivons nos recherches sur l'évaluation de ce rapport par divers procédés chimiques et physiques.

Note 1. — Le dérivé sodé utilisé est le produit brut obtenu par condensation de l'acétone sur le formiate d'éthyle en présence de sodium pulvérisé dans l'éther, séché et conservé sur le P_2O_5 dans le vide.



$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + Na + HCOOC_2H_5 \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH{=}CHONa + C_2H_5OH$$

Note 2. — La pureté du dérivé brut varie entre 60 et 90 %.

Note 3. — Le rendement est calculé sans tenir compte de la pureté du dérivé sodé (*voir* note 2).

(1) L. M. Roch, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1961, p. 105.
(2) W. Dieckmann, *Ber.*, 33, 1900, p. 2670.

(*Laboratoire de Chimie, École Normale supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le dichroïsme circulaire optique. Étude des époxy-stéroïdes α-cétoniques.* Note de MM. **Maurice Legrand**, **Roger Viennet** et **Jacques Caumartin**, présentée par M. Léon Velluz.

La mesure du dichroïsme circulaire permet de résoudre d'une manière simple le problème de l'orientation des époxydes en α d'une cétone et, accessoirement, en α d'un hydroxyle facilement oxydable. Il contribue ainsi à alléger le travail chimique dans les synthèses stéréospécifiques faisant appel à ce type d'intermédiaire. C'est, par ailleurs, un moyen de dosage commode d'une fonction assez peu différenciée par d'autres méthodes, l'infrarouge en particulier.

La détermination de la configuration des époxycétones est un problème souvent posé en synthèse stéréospécifique. Pour tenter de le résoudre au moyen d'une détermination physique, nous avons étudié le dichroïsme circulaire ([1]) de quelques époxystéroïdes α-cétoniques dont la configuration était déjà connue ou avait été déterminée par une méthode indirecte.

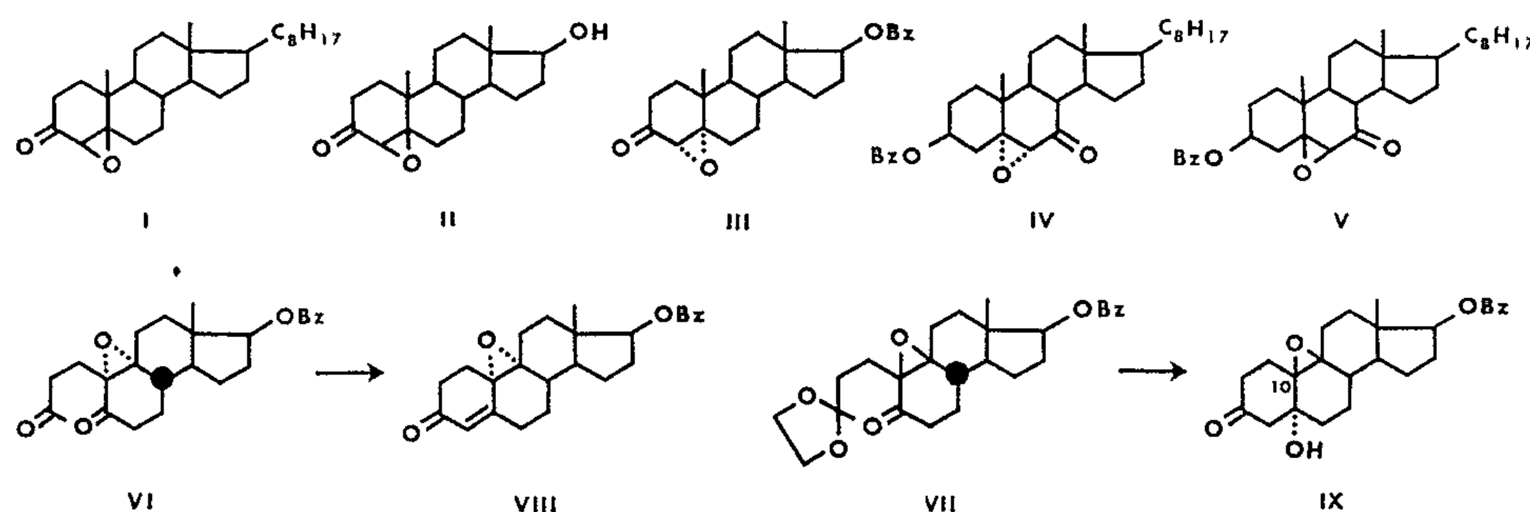
Les époxydes que nous avons ainsi examinés correspondent :

— aux 4.5-époxydes β (I, F 117°, $[\alpha]_D$ + 122° en $CHCl_3$) et (II, F 157°, $[\alpha]_D$ + 141° en $CHCl_3$) précédemment décrits ([2]), ([3]);

— au 4.5-époxyde α (III, F 127°, $[\alpha]_D$ + 37° en $CHCl_3$), obtenu à partir du benzoate de testostérone suivant la méthode de Bergmann ([4]);

— aux 5.6-époxydes α (IV, F 185°, $[\alpha]_D$ + 80° en $CHCl_3$) et β (V, F 170°, $[\alpha]_D$ — 9° en $CHCl_3$) précédemment décrits ([4]);

— aux 9.10-époxydes α (VI, F 140°, $[\alpha]_D$ + 114° en $CHCl_3$) et β (VII, F 98°, $[\alpha]_D$ + 12° en EtOH), intermédiaires de la synthèse totale stéroïde précédemment étudiée dans nos laboratoires ([5]). Le dérivé VI fournit par cyclisation un 9.10-époxyde de nor-testostérone (VIII, F 174°, $[\alpha]_D$ + 114° en MeOH), dont nous avons déterminé l'orientation α par analyse aux rayons X ([6]). Le dérivé VII, par une cyclisation analogue, conduit à un isomère (IX, F 214°, $[\alpha]_D$ + 69° en $CHCl_3$), dont l'orientation β a été prouvée par dichroïsme circulaire. Ce produit fournit une courbe positive analogue à celle d'un 3-céto stéroïde normal de la série cholestane ([1]), montrant que l'orientation en 10 est bien β.



1. Les figures 1 et 2 présentent les courbes de dichroïsme circulaire des dérivés (I) à (VII) ainsi que celles des cétones saturées parentes dont l'orientation à la jonction des cycles est la même que celle des époxydes considérés.

La présence de l'époxyde déplace le maximum d'absorption d'environ 15 mμ vers les grandes longueurs d'onde. Le signe est, d'une manière générale, opposé à celui de la cétone parente et l'amplitude, particulièrement pour les époxydes (I), (II), (IV) et (VI), n'a aucun rapport avec le composé cétonique parent. De plus, l'orientation de la fonction époxyde semble déterminer à elle seule le signe du dichroïsme. On remarque en effet que si, par des retournements appropriés, on dispose les figures représentatives des molécules étudiées de manière à faire apparaître toujours un enchaînement du type 3-cétostéroïde, le signe du dichroïsme et, plus généralement, la forme de la courbe correspondent à ceux du 3-céto 4.5-époxystéroïde dont la fonction époxyde a la même orientation que celle présentée par la figure retournée du produit étudié, et ceci indépendamment de l'orientation du centre équivalent au centre 10.

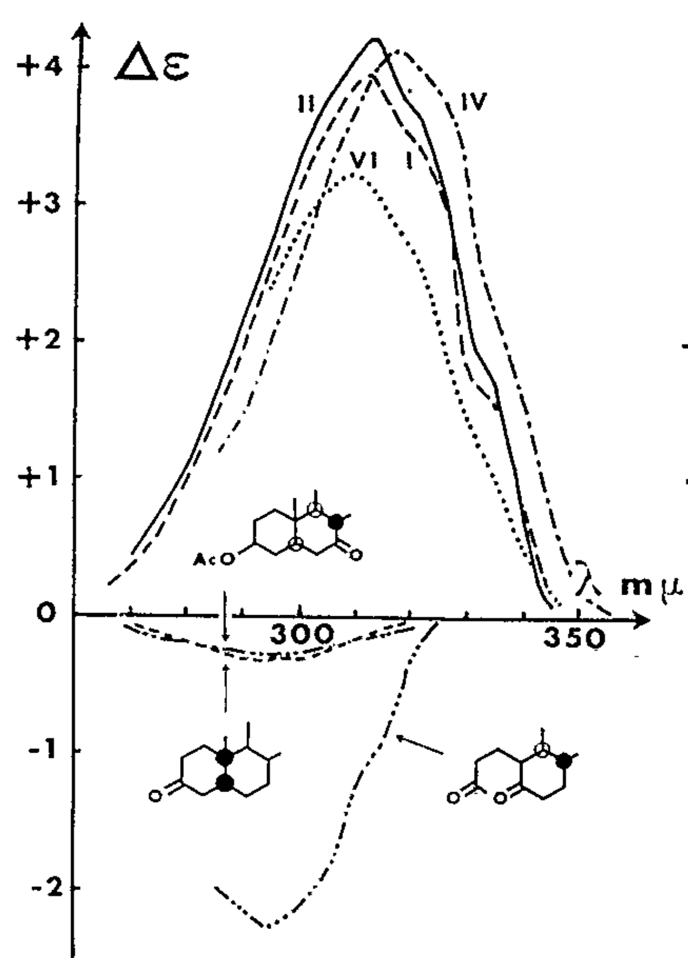


Fig. 1.

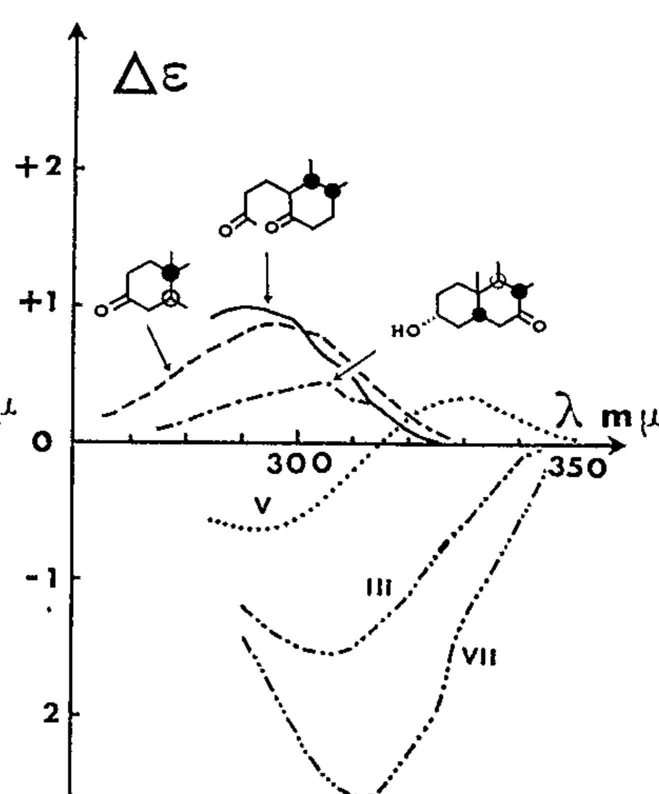


Fig. 2.

2. L'ensemble de ces propriétés rappelle le comportement des α-halogénocétones ([7]) dans lesquelles l'halogène occupe une position polaire. Toutefois, la règle de l'octant ne semble pas s'appliquer ici, si l'on suppose une conformation demi-chaise pour le cycle époxyde comme il est communément admis ([8]). A titre d'exemple, nous avons représenté ci-contre la projection du premier cycle des époxydes (I) (*fig.* 3) et (III) (*fig.* 4).

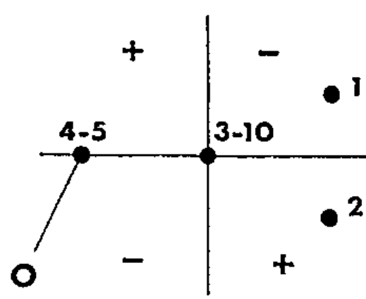


Fig. 3.

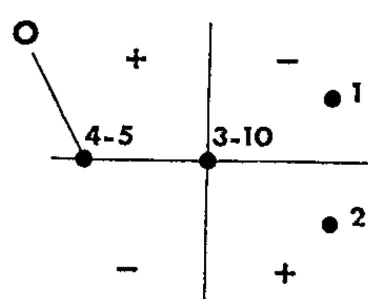


Fig. 4.

On voit que l'oxygène de l'époxyde se trouve dans des octants qui devraient normalement conduire à des signes opposés à ceux trouvés. Une explication possible de cette anomalie peut être avancée en considérant la faible densité électronique autour de l'oxygène dans les époxydes et la présence d'une concentration importante d'électrons peu liés au-dessus de la liaison C—C dans le plan de l'époxyde, donnant du reste à cette fonction certaines propriétés des doubles liaisons. Si l'on considère, non plus l'atome d'oxygène, mais ces électrons peu liés, comme responsables de l'activité optique des céto-époxydes, il est évident que la règle de l'octant est applicable.

Quelle que soit la valeur de l'hypothèse précédente, il n'en reste pas moins possible d'après le signe du dichroïsme d'un α-céto époxyde cyclique de déterminer l'orientation de la fonction époxyde.

(1) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.
(2) Pl. A. Plattner, H. Heusser et A. B. Kulkarni, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1822.
(3) H. J. Ringold, E. Batres, O. Mancera et G. Rosenkranz, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1432.
(4) W. Bergmann et M. B. Meyers, *Ann. Chem.*, 620, 1959, p. 46.
(5) L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.
(6) Cl. Ayphassorho et M. Legrand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 684.
(7) C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, Mc Graw-Hill, New York, 1960.
(8) R. E. Parker et N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, 59, 1959, p. 737.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris*, 7e.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur l'épitaxie du type* (111) *de certains halogénures alcalins sur le mica muscovite.* Note (*) de Mlle **Michèle Roche** et M. **Robert Montmory**, transmise par M. Louis Néel.

Par sublimation-condensation dans l'air d'halogénures sur mica muscovite, nous avons mis en évidence de nouveaux cas d'épitaxie et montré le rôle joué par la cinétique du phénomène dans la formation des dépôts.

Certaines expériences de L. Royer [1] et N. D. Lisgarten [2] sur l'épitaxie des halogénures alcalins du type NaCl sur mica muscovite ont été reprises en opérant non à partir de solutions mais par sublimation-condensation dans l'air. L'intérêt de cette méthode a été montré en particulier par J.-C. Monier [3].

Les sels suivants : KI, KCl, NaCl, KF, LiCl, NaF ont été choisis pour disposer d'un éventail paramétrique important : en effet, le paramètre a_0 de ces sels varie entre 7,05 et 4,62 Å.

Dans nos conditions expérimentales (régime dynamique, sursaturation faible, température du support non uniforme), les cristaux s'accolent sur le mica à la fois sur les plans (111) et (001) le plus souvent en plages séparées. Dans le premier cas, ils se présentent sous la forme classique de pyramides à base triangulaire. Nous n'exposerons dans cette Note que nos résultats d'épitaxie du type (111).

Le tableau ci-dessous résume toutes les épitaxies obtenues.

a. Il montre en particulier qu'une orientation « parallèle » A_1 a été obtenue pour tous les halogénures étudiés quel que soit le paramètre a_0 alors que dans les expériences de L. Royer et de N. D. Lisgarten une telle épitaxie ne se produisait que pour des sels dont le paramètre a_0 était compris entre 7,05 et 6,28 Å (Royer) ou entre 7,05 et 5,63 Å (Lisgarten).

L'existence de ces épitaxies n'apporte aucune infirmation à la règle d'accord paramétrique de Royer, car on peut toujours trouver sur une rangée une maille simple ou multiple simple du support qui soit en concordance à quelques pour-cent près avec une autre maille du dépôt,mais elles montrent que les expériences de Royer et de Lisgarten ne correspondent qu'à un cas limite (sursaturation presque nulle, vitesse de formation des germes très lente) des conditions de formation des dépôts épitaxiaux.

b. L'orientation « perpendiculaire » A_2 ne s'obtient que pour les trois sels KCl, NaCl, KF, mais pas pour KI, LiCl et NaF. Cette orientation n'a pas été obtenue lorsqu'il existe une épitaxie A_1 très favorable au sens large de Royer (mailles simples ou multiples simples). Cette remarque paraît se généraliser : en effet, d'après les résultats de N. D. Lisgarten à partir des solutions, on remarque que l'épitaxie A_2 n'a été obtenue que pour des sels de paramètre a_0 compris entre 6,59 et 5,63 Å pour lesquels l'épitaxie A_1 se fait avec des conditions d'accord supérieures à 10 %.

Sel.	Paramètre a_0.	Orientation A_1. Écart ionique.		Orientation A_2. Écart ionique.		Orientation A_3.
		Exemple valable pour les trois sels suivants : $\frac{\{K^+ - K^+\}_{[110]KI} - \{K^+ - K^+\}_{[100]mica}}{\{K^+ - K^+\}_{[100]mica}}$		Exemple valable pour les trois sels suivants : $\frac{2\{K^+ - K^+\}_{[01\bar{1}]KI} - \{K^+ - K^+\}_{[010]mica}}{\{K^+ - K^+\}_{[010]mica}}$		
KI.....	7,05	Oui	− 4 %	Non	+ 10 %	Non
KCl....	6,28	»	− 14	Oui	− 1	»
Na Cl...	5,63	»	− 23	»	− 11	Oui
		Exemple valable pour les trois sels suivants : $\frac{3\{K^+ - K^+\}_{[110]KF} - 2\{K^+ - K^+\}_{[100]mica}}{2\{K^+ - K^+\}_{[100]mica}}$		Exemple valable pour les trois sels suivants : $\frac{\{K^+ - K^+\}_{[11\bar{2}]KF} - \{K^+ - K^+\}_{[100]mica}}{\{K^+ - K^+\}_{[100]mica}}$		$\frac{\{Na^+ - Na^+\}_{[3\bar{2}1]} - 2\{K^+ - K^+\}_{[100]mica}}{2\{K^+ - K^+\}_{[100]mica}} = 1\%$
KF.....	5,34	Oui	+ 11 %	Oui	17 %	Non
Li Cl....	5,13	»	+ 4	Non	20	»
Na F. ..	4,62	»	− 5	»	10	»

Dans le cas du chlorure de sodium où ni l'une ni l'autre des deux épitaxies A_1 et A_2 ne présentent d'après le tableau I aucun caractère très favorable, il apparaît un troisième type d'épitaxie.

c. Des expériences sont en cours pour séparer dans cette étude les paramètres faisant intervenir l'état de surface du support (marches de clivage, dislocations, etc.), de ceux propres aux conditions de formation des dépôts (sursaturation, vitesse de formation des germes et de croissance des cristaux).

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) L. Royer, *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou l'orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes* (*Thèse*, Paris, 1928).

(2) N. D. Lisgarten, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 184.

(3) J.-C. Monier, *Thèse*, Masson, Paris, 1954 (*Bull. Soc. Min. Crist.*, p. 1183).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Situation des argiles scaglioses dans les monts péloritains (Sicile).* Note de M. **René Truillet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La position des argiles scaglioses sur des terrains antérieurs à l'Oligo-Miocène n'est pas due à une phase d'érosion précédant leur mise en place, mais à des glissements récents.

Sur la feuille n° 253 de la carte géologique d'Italie au 1/100 000e, les argiles scaglioses (A. S.) (1), notées e_2, reposent généralement sur une formation notée e_1, actuellement considérée comme Oligo-Miocène (2); mais ces argiles peuvent également reposer sur des terrains antérieurs. Ainsi, dans la moitié Est de la carte, de nombreux lambeaux d'A. S. reposent sur le granite porphyroïde. La carte proposée par L. Ogniben (3) présente les mêmes particularités. Ces documents suggèrent que les A. S. se sont mises en place à la suite d'une importante phase d'érosion, qui aurait localement érodé de grandes épaisseurs d'Oligo-Miocène. Mais une telle interprétation peut être rejetée pour les raisons suivantes :

1° Sur certaines coupes, l'Oligo-Miocène, grossier à la base, devient, lorsqu'on monte dans la série, de plus en plus fin et argileux, avec des passées d'argiles varicolores, micacées ou non, puis la composante détritique disparaît et l'on n'observe plus que les A. S. typiques, comprenant de nombreux blocs exotiques : le passage vertical semble donc bien continu entre la sédimentation détritique basale de l'Oligo-Miocène et la mise en place des A. S.,.

2° Si l'on tient compte de la répartition actuelle des affleurements, il faut exclure l'hypothèse d'un décapage partiel de l'Oligo-Miocène par des courants sous-marins.

3° De même, il est difficile d'admettre un arrachage de l'Oligo-Miocène sous l'action mécanique des A. S. en cours de déplacement; on ne retrouve nulle part de lambeaux d'Oligo-Miocène emballés dans les A. S..

Des observations récentes, ainsi que de nombreuses études particulières [(3) à (6)] ont montré que les A.S. sont très mobiles et en voie de glissement incessant. C'est en considérant l'importance et l'ampleur que peuvent prendre ces glissements qu'il devient possible d'expliquer la position particulière des A.S. péloritaines.

Une étude structurale détaillée de la série Oligo-Miocène dans la région de Novara di Sicilia (7) montre les faits suivants : à l'Est du Monte Ritagli di Lecca (8), à plus de 1 100 m, des A.S. reposent sur des phyllades. Comme toujours en pareil cas, il n'est pas possible d'observer la nature du contact car les A.S. s'éboulent et glissent. Au-dessus de ces A.S. et atteignant une cote de 1 209 m, affleure un important lambeau de Miocène post-nappe (9) à pendage 20° Nord-Ouest. Dans le Torrente S.Giorgio, au Nord de Novara

di Sicilia, un affleurement important du même Miocène post-nappe, à l'état de paquets éboulés et glissés, descend jusqu'à la cote 460 m. Ce glissement, de 2 km au minimum, a dû se produire pour une part sur les A.S.; dans la dernière partie du trajet, il s'est effectué sur les phyllades.

3 km à l'Est-Nord-Est de Castroreale ([10]), dans les Contrade Comune et Romano, une petite dépression creusée dans les micaschistes et allongée Nord-Est - Sud-Ouest, est remplie d'A.S. Ces A.S. reposent directement sur les micaschistes, dont la partie supérieure est mylonitisée. 300 m au Sud -Sud-Ouest de la dépression, à Casa Praga (cote 447), un mamelon est constitué d'Oligo-Miocène conglomératique de base. Ce conglomérat représente un témoin, épargné par l'érosion, de la série Oligo-Miocène qui devait recouvrir les micaschistes.

Au Castello di Margi ([11]), les A.S. reposent, soit sur de l'Oligo-Miocène, soit sur des micaschistes. Le Miocène post-nappe, superposé, comme il est de règle, aux A.S., forme un vaste lambeau bien stratifié et subhorizontal. Au Nord-Ouest de ce lambeau et contre celui-ci, un bloc du même Miocène post-nappe pend de 60° vers l'Est - Sud-Est. Sa séparation du lambeau principal et son basculage n'ont pu s'effectuer sur place sous l'action d'une faille ou de plissements, dont il n'existe aucune autre trace. Il nous faut donc admettre un glissement sur les A.S. du vaste lambeau dont un coin se serait secondairement détaché.

Ces exemples montrent qu'on peut expliquer par glissements récents, dans une région en cours d'érosion, la superposition locale des A.S. au socle; ces glissements offrent au moins localement une grande ampleur. Il est donc extrêmement probable que les A.S. se sont mises en place sur l'Oligo-Miocène dans tous les monts péloritains.

([1]) Encore nommées Argiles Varicolores (A. V.) par A. CAIRE, L. GLANGEAUD et C. GRANDJACQUET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 915-938.

([2]) A. CAIRE et M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1804.

([3]) L. OGNIBEN, *Riv. Min. Sicil.*, 11, nos 64-65, 1960, p. 183-212.

([4]) B. ACCORDI, *Bol. Serv. Geol. d'Italia*, 79, 1957, p. 929-949.

([5]) S. MOTTA, *Ibid.*, 79, 1957, p. 427-437.

([6]) O. PATA, *Ibid.*, 79, 1955, p. 59-112.

([7]) Cette région de Novara di Sicilia fera l'objet d'une Note ultérieure détaillée.

([8]) Carte topographique au 1/25 000e, feuille 262, IV, Nord-Est.

([9]) A. CAIRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3013.

([10]) Carte topographique au 1/25 000e, feuille 253, II, Nord-Ouest.

([11]) 3 km à l'Est - Sud-Est de Bafia sur la feuille au 1/25 000e, feuille 253, II, Sud-Ouest.

(*Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Conclusions de recherches géologiques dans le Val d'Aoste; tectonique* (1). Note de M. **André Amstutz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Récapitulons sous ce titre les connaissances et notions *nouvelles* qu'apporte mon travail dans le val d'Aoste, et nous verrons en même temps les transformations profondes qu'elles impliquent dans ce qu'on connaissait ou pensait de la structure, du mode de formation, et de la pétrographie des Alpes.

1. Les vastes et classiques recouvrements Saint-Bernard/Mont-Rose sont antérieurs aux déversements Sesia et résultent des premiers grands mouvements de la tectogenèse alpine. Les attribuer à une phase tectogène tardive, comme on l'a fait d'une manière si générale pendant une quarantaine d'années et comme certains géologues continuent à le faire aujourd'hui encore, c'est aboutir à une conception illogique, pleine de contradictions, et c'est maintenir la géologie alpine dans une impasse. Tandis qu'en les concevant comme des *déversements de masses Saint-Bernard dans une fosse Mont-Rose lors d'une première phase tectogène, à la fin du Jurassique,* on les insère d'une manière simple et logique dans la tectogenèse alpine et l'on voit cette notion (tout à fait nouvelle lorsque je l'ai énoncée en 1949) pleinement confirmée par les retroussements qui caractérisent les écailles Saint-Bernard près de la mine et en d'autres endroits de la vallée de Cogne (retroussements évidemment dus au passage des masses Sesia lors d'une deuxième phase tectogène).

2. A l'ajustement isostatique qui a formé la coupole Grand-Paradis est due l'inversion de pendage des recouvrements SB/MR. Au lieu des inclinaisons qui ont permis aux masses SB de fluer dans la fosse MR, on a aujourd'hui ces pendages Nord qui caractérisent les vallées de Cogne et de Valsavaranche.

3. La nappe Emilius ne doit plus être envisagée comme une simple masse de roches prétriasiques d'âge indéterminé et son mode de formation n'est plus un problème irrésolu. Elle est faite de plusieurs grandes écailles : à la base, une écaille mésozoïque en majeure partie ophiolitique et, au-dessus, des écailles permocarbonifères avec copeaux de trias calcaire entre elles. Et sa structure imbriquée provient vraisemblablement de subductions cisaillantes *éocrétacées*, faites successivement et côte à côte dans la zone Sesia; cette structure s'étant *grosso modo* maintenue lors d'un glissement en bloc, en paquet, sur les sédiments mésozoïques (marnes se transformant en schistes lustrés) du complexe Saint-Bernard/Mont-Rose, pendant la période d'écoulement qui a fait suite aux subductions. Il est plus que probable, en effet, qu'il y a eu ici un processus créateur de nappes analogue à celui que j'ai mis en évidence dans l'aire des nappes simploniques (2) : subductions cisaillantes (*phénomène primordial*) suivies d'écoulement par gravité

dans la dépression créée par les subductions elles-mêmes (*phénomène complémentaire et amplificateur*).

4. Les plis en S ou en Z qui caractérisent le bord méridional et le bord occidental de la nappe Emilius ont été très bien remarqués par Em. Argand, qui les reliait les uns aux autres par une « giration » et les considérait donc comme contemporains. Mais, en dissociant complètement ces plis, j'attribue celui du bord sud, pli longitudinal, à un cheminement plus rapide des parties supérieures de la nappe (*cf.* la complication du Monte Leone), tandis que les plis transversaux du bord ouest *et de l'intérieur* de la nappe sont, à mon sens, postérieurs et résultent vraisemblablement d'un écoulement latéral dû au soulèvement que montre la masse paléozoïque du bas de la vallée de Cogne (*cf.* le pli transversal d'Antronapiana).

5. La genèse du géosynclinal alpin ressort des faits suivants :

a. Le trias calcaréo-dolomitique, lagunaire ou néritique, est d'épaisseur restreinte dans la zone Grand-Paradis-Mont-Rose et il fait même complètement défaut dans la partie médiane de cette zone, remplacé à la base de la série mésozoïque par des ophiolites; tandis que ce trias est au contraire bien développé dans la zone Saint-Bernard.

b. La proportion d'ophiolites est beaucoup plus grande dans le Mésozoïque Grand-Paradis-Mont-Rose que dans le Mésozoïque Saint-Bernard.

Or, la proportion d'ophiolites correspond évidemment à l'importance du volcanisme basaltique géosynclinal, qui est lui-même fonction directe de l'intensité des fissurations de l'écorce terrestre que créent les distensions ou étirements de cette écorce. Et il appert donc, dans ces conditions de répartition des ophiolites et des calcaires dolomitiques, que non seulement la zone Mont-Rose s'est affaissée et immergée d'une manière relativement rapide, dès le début du géosynclinal alpin, mais qu'elle s'est en même temps étirée et fissurée intensément, de bas en haut de l'écorce terrestre, pour livrer passage au magma basaltique subcrustal. Autrement dit, c'est dans la zone Mont-Rose que s'est rapidement établie la fosse principale du géosynclinal alpin, avec un fort volcanisme basaltique; tandis que régnaient des conditions épicontinentales dans l'avant-pays, des conditions intermédiaires dans la zone Saint-Bernard, et, dans la zone Sesia, un affaissement et un volcanisme apparemment moindres que dans la zone Mont Rose. On voit donc nettement que les conditions préliminaires du *déversement Saint-Bernard dans la fosse Mont Rose lors d'une première phase tectogène* étaient réalisées dès le début du géosynclinal alpin, et l'on voit aussi tout ce qu'il y a d'absurde dans la *Reliefumkehrung* que certains géologues invoquent aujourd'hui encore.

6. En plus des différences précédentes dans le Mésozoïque des zones Mont Rose et Saint-Bernard, je dois mettre en évidence celles-ci :

a. Des calcaires gris plus ou moins micacés s'intercalent très fréquemment entre calcaires dolomitiques et schistes lustrés de la zone Saint-Bernard, tandis que la transition est toujours brusque dans la zone Mont Rose.

b. Des schistes lustrés conglomératiques et bréchiques apparaissent dans la zone Saint-Bernard, tandis que je n'en ai jamais rencontré lors de mes levés dans la zone Mont-Rose.

Ceci résulte évidemment d'un approfondissement beaucoup moindre de la zone Saint-Bernard, et corrobore ce qui a été dit plus haut à propos d'évolution du géosynclinal et de Première phase tectogène.

(1) Conclusions extraites d'une *Notice pour une Carte géologique au* 1/25 000e *de la vallée de Cogne et de quelques autres espaces au Sud d'Aoste* qui paraîtra dans le prochain fascicule des *Archives des sciences*, périodique de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.

(2) *Arch. Sc.*, 1954; *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2531.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'Ophiolites des Schistes Lustrés à la base de la nappe du Flysch à Helminthoïdes en Haute-Ubaye (Basses-Alpes).* Note (*) de M. **Claude Kerckhove**, transmise par M. Léon Moret.

Des levés cartographiques détaillés entrepris parallèlement à une étude sédimentologique du Flysch à Helminthoïdes en Embrunais-Ubaye ([1]) m'ont permis de découvrir, durant l'été 1961, plusieurs affleurements d'Ophiolites jalonnant la base de cette formation aux environs de Saint-Paul-sur-Ubaye (Basses-Alpes).

Le groupe principal, découvert en premier lieu, se situe dans les alpages qui dominent le hameau de Petite Serenne (commune de Saint-Paul) au Nord de l'Ubaye, entre 2 250 et 2 600 m d'altitude.

Il s'agit d'un chapelet d'écailles emballées dans le Flysch noir du massif du Paneyron à l'Est du col de Vars; ce Flysch noir qui affleure largement entre le pays de Vars et le col de Larche (frontière Italienne) représente le soubassement stratigraphique normal du Flysch à Helminthoïdes ou de son équivalent latéral, les Grès de l'Embrunais.

En négligeant un certain nombre de petits blocs, ce premier groupe d'affleurements se résume à trois chicots rocheux alignés suivant une direction Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est et dont le plus volumineux est figuré sur les cartes topographiques I. G. N. 1/20 000 Embrun n° 8, et 1/50 000, 1/100 000 Embrun (coordonnées Lambert : X = 950,600, Y = 259,500, Z = 2 306 m).

Ces écailles sont constituées essentiellement de brèches polygéniques à éléments de « roches vertes » prédominant, alternant avec des cinérites à *pillows* variolitiques, des niveaux siliceux (radiolarites ?), et parfois de grandes lames de calcschistes ou de grès du type flysch.

L'écaille principale, par contre, doit son aspect monolithique à une masse épaisse de diabase vert sombre; la coupe de bas en haut, en est la suivante :

— brèche à éléments de roches vertes (5 m);

— zones siliceuses en plaquettes verdâtres (1 m);

— schistes cinéritiques bariolés, avec radiolarites rouges et gros *pillows* de variolite (3 m);

— diabase chloritisée massive, à structure intersertale (15 m).

Les rapports stratigraphiques avec le Flysch noir encaissant restent malheureusement obscurs du fait du masque glaciaire local; les pendages sont nets, redressés, et dirigés vers l'Ouest, comme le flysch des crêtes voisines; une intense dysharmonie doit d'ailleurs isoler ce matériel induré de la masse plastique des schistes.

Un deuxième affleurement d'Ophiolites a été observé peu après, au Sud de l'Ubaye à 3 km au Sud-Est du hameau de Fouillouse, au dos de l'Anticlinal briançonnais de la « Plate des Génisses ».

Cette unité plonge vers le Sud-Ouest sous le complexe de schistes noirs à couches rouges et de grès grossiers de la nappe du Flysch à Helminthoïdes. Par suite de l'étirement général des schistes sous-jacents, les grès peuvent reposer en klippe sur la série mésozoïque briançonnaise, comme aux sommets de Saint-Ours ou de Rocca Bianca ([2]).

L'anticlinal de la Plate des Génisses, sur sa retombée Sud-Ouest, est lui-même parsemé de blocs de grès grossier posés sur les « Marbres en plaquettes » du néo-crétacé : c'est parmi ces résidus d'une klippe jadis plus conséquente que j'ai pu observer un gros bloc de brèches à éléments d'Ophiolites du type décrit ci-dessus (coordonnées Lambert approximatives : X = 957,400, Y = 256,600, Z = 2 500 m).

Il ne fait aucun doute que ces affleurements soient en place; seul le glacier de l'Ubaye (ainsi que l'Ubaye actuelle) a transporté des roches vertes de la zone des Schistes Lustrés dans ce secteur, et il n'y a guère dépassé la cote de 1900 m. Les écailles de Petite Serenne ont sans doute été confondues, de loin, avec des blocs de grès grossier, comme le montre la première édition de la feuille Gap au 1/80 000, où une tache de « Grès d'Annot » marque exactement leur emplacement (cette indication ne figure pas sur la deuxième édition).

On a là une séquence lithologique de type piémontais, qui présente en particulier une analogie frappante avec les faciès de Sestrière (Italie).

Les *pillows* semblent indiquer une origine effusive sous-marine pour une partie du matériel; mais certains niveaux de brèches contiennent de nombreux éléments allochtones : calcaires siliceux noirs, grès fins, quartzites, micaschistes; cette variété traduit des conditions de formation complexes qu'une étude détaillée des éléments éclaircira sans doute.

Néanmoins, quelle que soit la nature des brèches — effusive ou sédimentaire — qu'il s'agisse d'intercalations stratigraphiques dans les schistes noirs à la base du Flysch à Helminthoïdes, ou de copeaux arrachés à une semelle lointaine, *la présence des Ophiolites de type piémontais établit la provenance « ultra »-briançonnaise du Flysch à Helminthoïdes de l'Ubaye*, fait déjà admis intuitivement par plusieurs auteurs après les travaux de Lanteaume en Ligurie, en partie justifié par les klippes posées sur le Briançonnais interne dans le Queyras ([3]).

Les écailles de Serenne, en tant qu'écailles basales de la nappe du Flysch à Helminthoïdes, viennent également à l'appui d'une distinction primordiale, mais délicate, à introduire entre « les » flyschs noirs piémontais, briançonnais ou sub-briançonnais de l'Ubaye. En particulier, elles se situent au long d'un contact anormal majeur qu'on peut suivre de la vallée de l'Ubaye jusqu'au Nord de Sainte-Marie-de-Vars, et qui sépare les schistes noirs azoïques de la nappe du Flysch à Helminthoïdes des schistes noirs à lames de calcschistes planctoniques et micro-brèches à nummulites du Flysch briançonnais.

De même, l'indépendance tectonique absolue du Flysch à Helminthoïdes vis-à-vis du Briançonnais étant prouvée, il ne paraît plus difficile d'attribuer à cette formation un âge crétacé, comme tendrait à l'indiquer une faunule d'Inoceramidés découverte dans la région du col de Vars au sommet des falaises des Grès de l'Embrunais.

Enfin, ces faits nouveaux soulèvent un certain nombre de problèmes dont celui du *métamorphisme* dans ses rapports avec la tectogenèse alpine, n'est pas le moindre, car les Ophiolites de Serenne paraissent en être exempts.

(*) Séance du 6 novembre 1961.
(1) C. Kerckhove, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 14, 1958, p. 329.
(2) M. Gidon, *Thèse Doctorat*, Grenoble, 1958.
(3) J. Debelmas et M. Lemoine, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, nos 5-6, 1955, p. 86.

(Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Grenoble.)

ÉCOLOGIE. — *Le milieu interstitiel des sables submergés lacustres.* Note (*) de M. **Jacques Juget**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude physique et chimique des sables de la baie de Sciez (Léman français) montre que ce milieu est rapidement confiné et que, au-dessus de 30 cm, la répartition de la faune interstitielle est fonction du gradient de l'oxygène, des sulfates et de la présence de strates noirâtres riches en matières organiques à certains niveaux plus réducteurs entre 3 et 9 cm et 18 et 24 cm sous la surface du sable. Au-dessous de 30 cm d'épaisseur les sables sont azoïques.

Les sables dunaires de la baie de Sciez, dans le Léman français, font actuellement l'objet d'une étude portant sur leur origine, leur nature et leur mode de peuplement.

L'origine et la nature de ces sables ont été en partie précisées dans une publication récente (1).

Depuis, plusieurs prélèvements d'eau et de sable ont été effectués, au cours des années 1959-1960-1961, dans la zone submergée de la beine sableuse de la baie de Sciez, entre les embouchures du Vion et du Foron, et entre les cotes — 0,50 et — 2 m, par rapport au niveau des plus hautes eaux (l'amplitude des variations annuelles de niveau des eaux du lac étant de l'ordre de 70 à 80 cm). Cette beine s'étend en pente douce, sur plusieurs centaines de mètres, jusqu'à la profondeur de 10 m environ, sous la surface du lac.

Les sables de la zone prospectée sont des sables fins plus ou moins monophasés et homogènes; pour la partie superficielle de ces sables, tout au moins, la médiane varie suivant les points de prélèvement, entre 150 et 250 μ environ et le degré de classement de 1,18 à 1,28.

Le pompage de l'eau interstitielle et le prélèvement simultané de sable sous le lac, à différents niveaux dans l'épaisseur du sédiment, étaient obtenus grâce à l'emploi d'un tube sondeur dont la description et les caractéristiques seront publiées par ailleurs.

Au cours de chaque sondage, l'eau interstitielle était pompée à intervalles fixes dans l'épaisseur du sable, en des points aussi rapprochés que possible d'une même verticale, jusqu'à la profondeur de 50 cm sous la surface du sable. A titre de comparaison, des prélèvements d'eau lacustre étaient effectués simultanément au même lieu.

Le tableau ci-contre résume, exprimés globalement en minima et maxima, les résultats de mesures effectuées à différentes périodes de l'année.

Le niveau 1 (interface air-eau) correspond aux couches superficielles de l'eau du lac; le niveau 2 (interface eau-sable), à 1-2 cm au-dessus de la surface du sable.

Les nombres relatifs aux mesures de pH, O_2, conductivité, alcalinité et sulfates expriment les résultats d'une vingtaine de sondages, sauf en ce qui concerne le niveau le plus profond (— 40 à 50 cm), auquel correspondent six sondages seulement.

Les chiffres relatifs à l'oxydabilité se rapportent à une dizaine de sondages pour les six premiers niveaux, à trois seulement pour le septième.

Enfin les mesures relatives au calcium se rapportent à deux sondages seulement.

Le pH était mesuré au moyen d'un potentiomètre Beckman, l'O_2 dosé par la méthode de Winkler-Alsterberg, l'oxydabilité au permanganate par la méthode de Kübel et

Tiemann, le titre alcallin par HCl N/10, l'indicateur étant le mélange rouge de méthyle-vert de bromocrésol; les sulfates étaient dosés par volumétrie directe en utilisant l'alizarine sulfonate de sodium comme indicateur, et le calcium, par photométrie de flamme.

	pH		O_2 (mg/l)		Oxydabilité (mg/l)		Conductivité ($\times 10^6$ mhos à 18°)		Alcalinité (mval/l)		SO_4^{--} (mg/l)		Ca^{++} (mg/l)	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Interface air-eau..........	7,8	8,7	8,91	15,04	1,3	9,2	195	255	1,10	2,05	36,4	72,6	15,3	17,2
Interface eau-sable.........	7,8	8,7	4,58	11,50	5,4	9,2	203	275	1,20	2,11	38,5	73,4	-	-
Sable : — 0 à — 2 cm..	7,3	8,6	1,54	9,22	3,6	10,8	213	301	1,25	3,05	40,3	65,2	17,7	19,8
Sable : — 4 à — 6 cm..	6,8	7,9	0,10	4,50	6,7	13,1	271	413	2,60	5,75	9,6	52,8	28,0	29,3
Sable : — 10 à — 12 cm.	6,7	7,5	0,00	2,13	6,5	12,9	343	548	4,25	7,15	5,0	46,5	34,0	34,8
Sable : — 20 à — 22 cm.	6,7	7,4	0,00	0,90	7,8	19,5	391	934	4,90	12,94	3,3	28,0	37,6	38,1
Sable : — 40 à — 50 cm.	6,6	7,3	0,00	0,25	8,6	16,4	494	879	5,55	9,20	-	-	-	-

Le confinement du milieu interstitiel constitué par les couches profondes du sable confère à celui-ci, si on le compare à l'eau du lac qui l'alimente, les propriétés d'un « extrem eutrophe Wassermedium » (Stangenberg, 1934) (2) Ce confinement croît avec la profondeur, au moins jusqu'à 50 cm, profondeur à laquelle il tend à se stabiliser.

Le gradient vertical est particulièrement accusé pour l'oxygène. La teneur en oxygène, à l'intérieur du sable, varie beaucoup plus en fonction de la nature du substrat qu'en fonction du temps; elle est influencée en particulier par la présence de zones réductrices plus ou moins prononcées, à différents niveaux, dans l'épaisseur du sédiment.

Les sulfates montrent une variabilité plus accusée en fonction du temps, et cette variabilité croît avec la profondeur. Au cours des mois d'été (jusqu'en septembre), on constate une raréfaction des sulfates dans les couches profondes du sable; celle-ci est liée à la recrudescence du métabolisme des bactéries sulfatoréductrices, dans un milieu riche en matières organiques; les sulfures formés peuvent ensuite être au moins partiellement réoxydés au cours des mois d'hiver.

Quelques carottages, effectués au cours de l'été 1961 en différents points de la zone étudiée, ont révélé corrélativement l'existence, dans l'épaisseur du sédiment, de plusieurs strates noirâtres; il s'agit de zones d'accumulation de matières organiques qui doivent leur teinte caractéristique à la présence de sulfure de fer. L'analyse de quatre carottes prélevées sous 0,50 à 2 m d'eau au cours de l'été 1961, a montré que pour les 30 premiers centimètres de sable, deux de ces zones se superposent avec une certaine régularité. La première est figurée avec le maximum de netteté entre 3

et 9 cm sous la surface du sable, suivant le lieu de prélèvement; son allure dépend principalement de l'épaisseur de la couche d'eau qui recouvre le sédiment : plus celle-ci est importante plus celle-là est étendue et débute près de la surface du sable; elle tend au contraire à s'en éloigner et à s'effacer, sur les carottes prélevées le plus près du littoral (là en effet, l'action des vagues, dans la zone de déferlement, et accessoirement l'action du vent, lorsque le lac atteint son niveau le plus bas et découvre de larges bancs de sable, provoquent un brassage et une oxygénation beaucoup plus intenses des couches superficielles du sédiment).

Une autre strate débute plus en profondeur, à une distance également variable de l'interface eau-sédiment; cependant le niveau auquel elle est représentée avec le maximum de netteté se situe régulièrement à une quinzaine de centimètre du niveau correspondant de la première strate, soit entre 18 et 24 cm sous la surface du sable, pour l'ensemble des quatre carottes analysées.

Il est intéressant de noter que la limite inférieure de cette strate coïncide sensiblement avec la limite de pénétration de la faune psammique à l'intérieur du sédiment. Le sable s'est révélé, en effet, pratiquement azoïque en dessous de 30 cm.

Parmi les formes animales qui se montrent les plus résistantes au confinement se rencontrent des Nématodes. Nous pouvons citer notamment : *Trilobus gracilis* Bastian, *Trilobus pseudoallophysis* Micoletzky, *Dorylaimus stagnalis* Dujardin, *Mononchus macrostoma* Bastian, *Ethmolaimus pratensis* De Man, *Aphanolaimus* sp.

L'étude systématique écologique et éthologique de l'hydropsammon des sables de la baie de Sciez fera l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) B. Dussart, J. Juget et J. Sitarz, *Arch. Sc.*, Genève, 12, fasc. 1, 1959, p. 1-8.

(2) M. Stangenberg, *Arch. Hydrobiol. Rybact.*, 8, 1934, p. 273-284.

(*Laboratoire de Zoologie générale de la Faculté des Sciences de Lyon et Centre de Recherches géodynamiques de la Faculté des Sciences de Paris, Thonon, Haute-Savoie.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur les rapports des vacuoles avec les structures réticulaires du cytoplasme.* Note (*) de M[lle] **Nicole Poux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les rapports de continuité observés fréquemment entre la membrane des vacuoles et celle de canalicules plus ou moins fins qui ne se distinguent en rien du réticulum endoplasmique, conduisent à interpréter l'appareil vacuolaire comme une différenciation d'une partie de ce système.

Le problème de l'origine des vacuoles et de leurs relations éventuelles avec le réticulum endoplasmique est encore très discuté actuellement en Microscopie électronique. En effet, s'il est généralement admis que les vacuoles sont des enclaves cytoplasmiques limitées extérieurement par une membrane simple, deux théories principales s'affrontent quant à l'origine de cette membrane. Pour R. Buvat (1), (2), (3), celle-ci représente une différenciation locale du réticulum endoplasmique; tandis que pour K. Muhlethaler (4) les vacuoles résultent de la séparation, au sein du cytoplasme, d'une phase aqueuse qui, à l'origine, n'est pas entourée d'une membrane; Sitte (5) nie également toute relation entre le vacuome et le réticulum endoplasmique.

Des observations effectuées chez quelques Graminées (*Anthoxanthum odoratum*, *Triticum vulgare*, *Dactylis glomerata*), sur des fixations osmiques et permanganiques de jeunes feuilles en voie de croissance nous ont permis de vérifier la première hypothèse.

Sur les préparations osmiques (*fig.* 1 à 3), les vacuoles de ces tissus en cours de différenciation présentent un contour irrégulier, et les plus jeunes sont souvent grossièrement étoilées (*fig.* 1, *v*); elles émettent en outre, fréquemment, des diverticules plus ou moins longs et volumineux (*fig.* 1 et 2, *d*). Certains de ces prolongements peuvent être étroits et ne se distinguer en rien du réticulum endoplasmique typique (*fig.* 1, 2 et 3, *f*). De telles formations ne semblent pas rares, mais sont souvent difficiles à mettre en évidence sur des sections fines. Comme le réticulum banal (*fig.* 3, *r*), les prolongements vacuolaires peuvent s'élargir par place (*fig.* 1 et 2, *ve*); ces dilatations locales pourraient être à l'origine de nouvelles vacuoles. Mais alors que les membranes vacuolaires semblent dépourvues de ribosomes, les segments de réticulum qui s'y rattachent peuvent être parfois de type « *rough* » (*fig.* 3, *f*).

Les rapports entre les vacuoles et le réticulum endoplasmique sont peut-être encore plus faciles à observer sur le matériel fixé au permanganate (*fig.* 4 à 9). Dans les tissus méristématiques, les jeunes vacuoles sont de forme amœboïde (*fig.* 4, 5 et 6, *v*), et les diverticules qu'elles émettent se prolongent par des canalicules plus ou moins longs et étroits (*f*), identiques aux segments du réticulum typique (*r*). Les plus petites de ces

vacuoles, de dimensions inférieures à 0,5 μ (*fig.* 4), apparaissent comme des dilatations affectant surtout les portions ramifiées du réticulum (*rr*) et sont entourées d'une membrane *dès leur origine*. L'étude des images obtenues après fixation au permanganate montre également que des vacuoles distinctes tendent à entrer en contiguïté grâce à leurs prolongements réticulaires (*fig.* 7, *v* 1, *v* 2, *f*). D'autre part, il semble qu'au contact des vacuoles préexistantes, les extrémités des canalicules réticulaires, émis ou non par des vacuoles, se renflent, donnant naissance à de nouvelles vacuoles (*fig.* 7, *v'* 1; *fig.* 8, *v* 2 et *v* 3); ces vacuoles adjacentes ne sont plus séparées que par leurs membranes propres et une fine couche de cytoplasme (*fig.* 8, *v* 2).

Dans les jeunes feuilles de Graminées, les vacuoles apparaissent donc, ainsi que l'a montré R. Buvat (1), (2), (3), comme des dilatations locales du réticulum endoplasmique. Leur mode de formation tel que le décrit Muhlethaler, n'est pas en accord avec la forme étoilée et nettement délimitée par une membrane qui caractérise les jeunes vacuoles, et que Whaley et coll. (6) ont également observée. Ces auteurs ont remarqué que les jeunes vacuoles sont souvent réunies entre elles par un système de double-membranes semblable à celui du réticulum. Les vésicules à contour circulaire, ou ovale (*fig.* 1, 6 et 7, *ve'*) représentent vraisemblablement des sections, soit de portions dilatées du réticulum, soit de diverticules vacuolaires. D'autre part, s'il arrive parfois, surtout sur les préparations perman-

EXPLICATION DES FIGURES.

mp, membrane pectocellulosique; *n*, noyau; *m*, mitochondrie; *p*, plaste; *ii*, « *unidentified bodies* » de Whaley et Mollenhauer; *di*, dictyosomes; *v*, vacuole; *r*, réticulum endoplasmique; *d*, diverticule vacuolaire; *f*, prolongement vacuolaire fin d'aspect réticulaire; *ve*, vésicule, soit dilatation d'un canalicule réticulaire, soit petite vacuole; *ve'*, vésicule ou petite vacuole, sans rapport évident avec le réticulum; *rr*, portion ramifiée du réticulum.

Fig. 1 à 3. — Fixation : OsO_4, inclusion dans le méthacrylate.

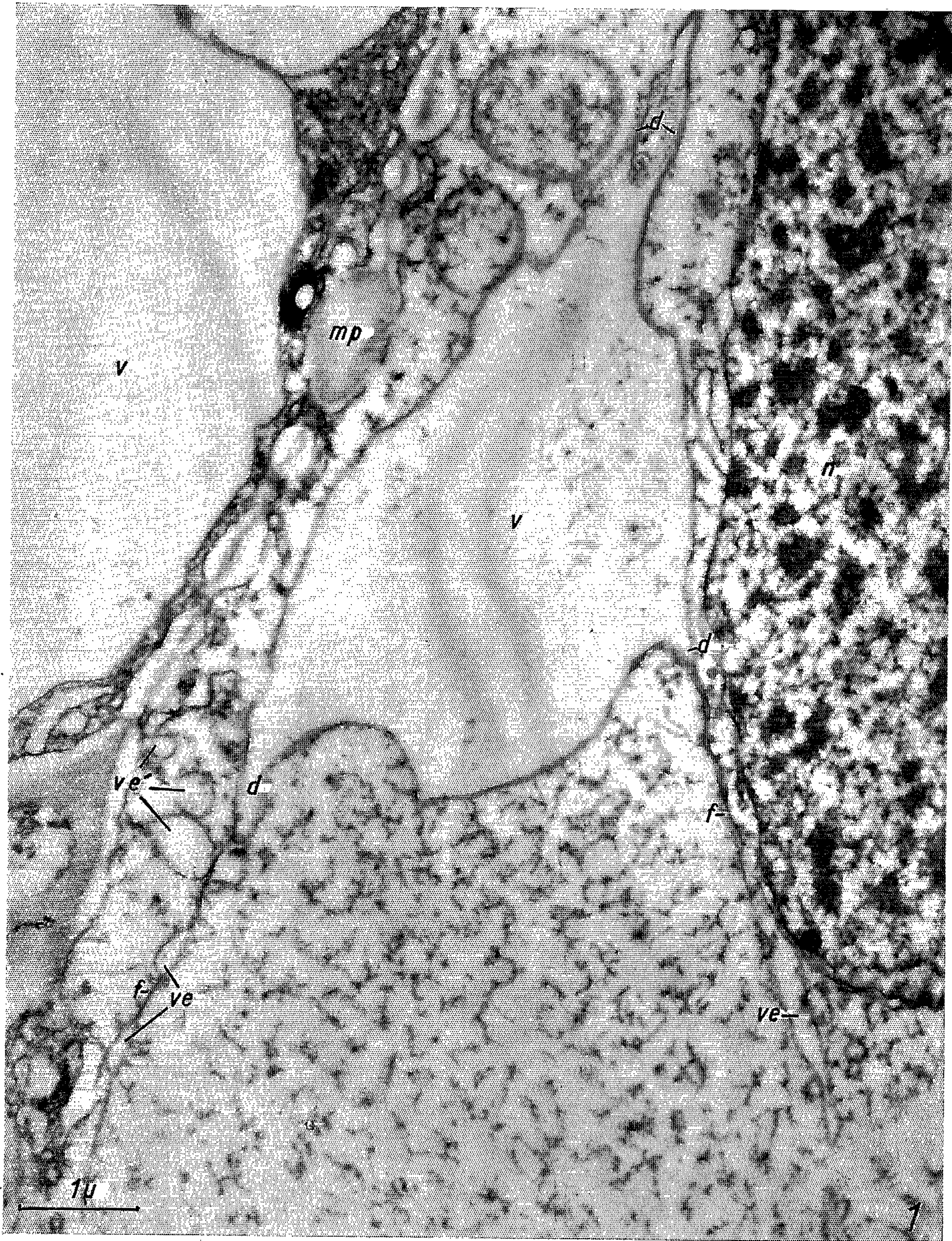
Fig. 4 à 9. — Fixation : $KMnO_4$, inclusion dans l'araldite.

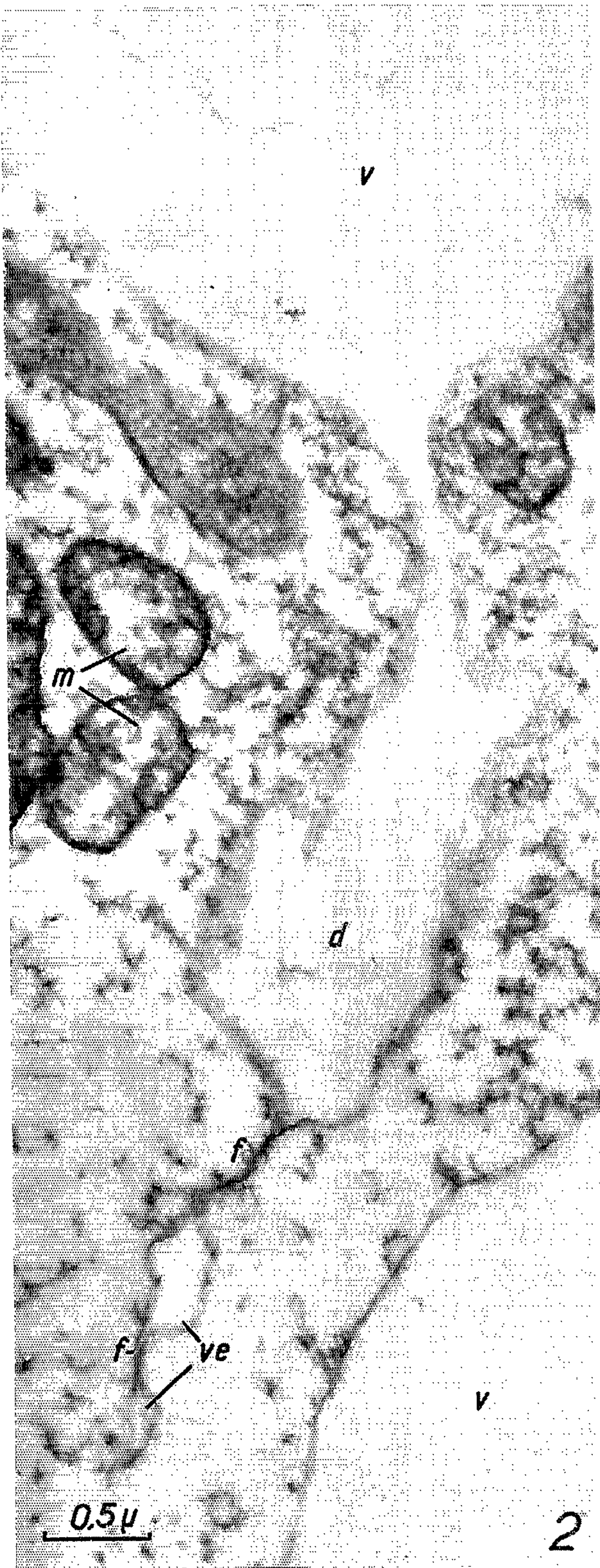
Fig. 1. — *Anthoxanthum odoratum*. Vacuole présentant quatre diverticules dont deux longs et fins *f* ne se distinguent pas du réticulum endoplasmique typique, et portent sur leur trajet un ou deux renflements *ve*. A côté, se trouvent plusieurs sections de vésicules *ve'*, représentant soit des petites vacuoles, soit des dilatations du réticulum (G × 20 000).

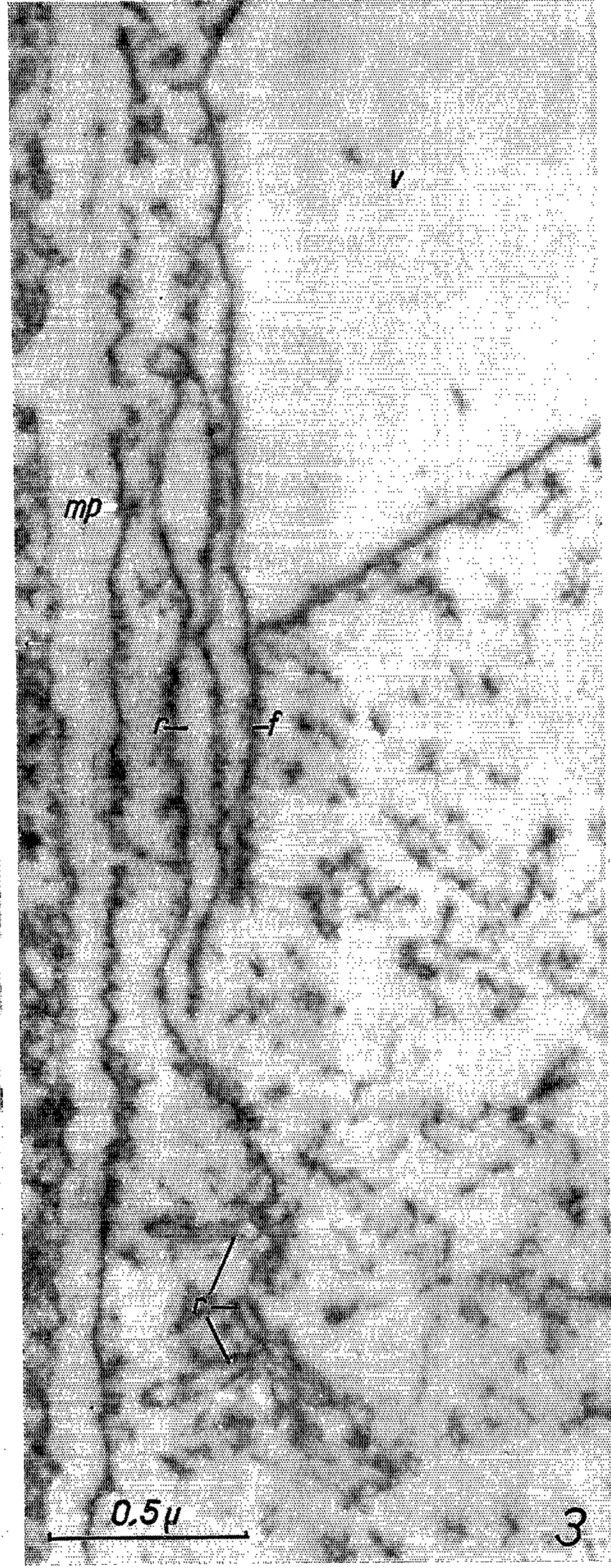
Fig. 2. — *Triticum vulgare*. Diverticule vacuolaire *d*, dont la membrane vue en coupe oblique, est en continuité avec celle d'un canalicule fin d'aspect réticulaire *f* présentant deux dilatations successives *ve* (G × 28 000).

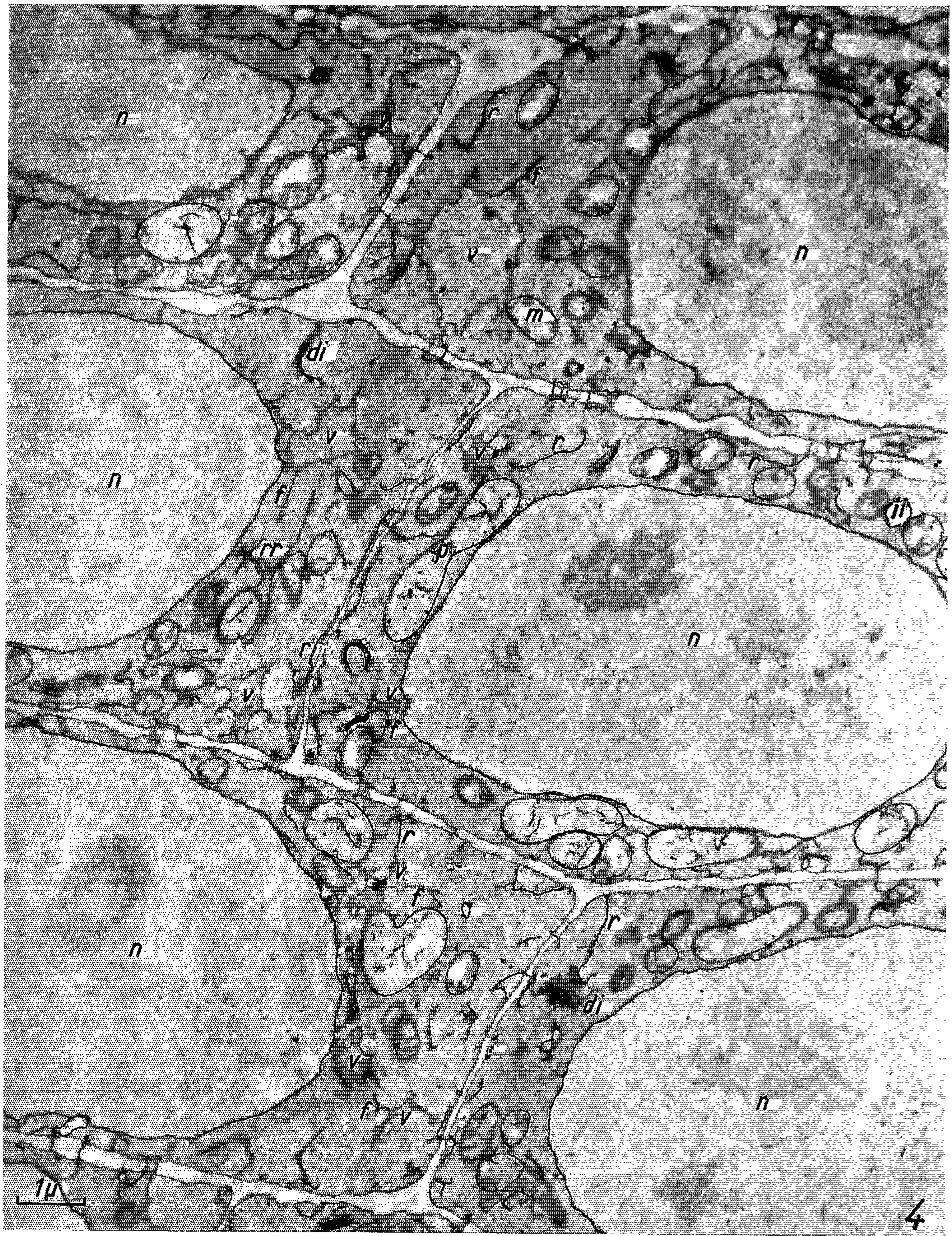
Fig. 3. — *Anthoxanthum odoratum*. Vacuole se prolongeant de façon particulièrement nette par un canalicule réticulaire *f* de type « *rough* ». Parallèlement un segment d'ergastoplasme *r* se renfle et se ramifie (G × 20 000).

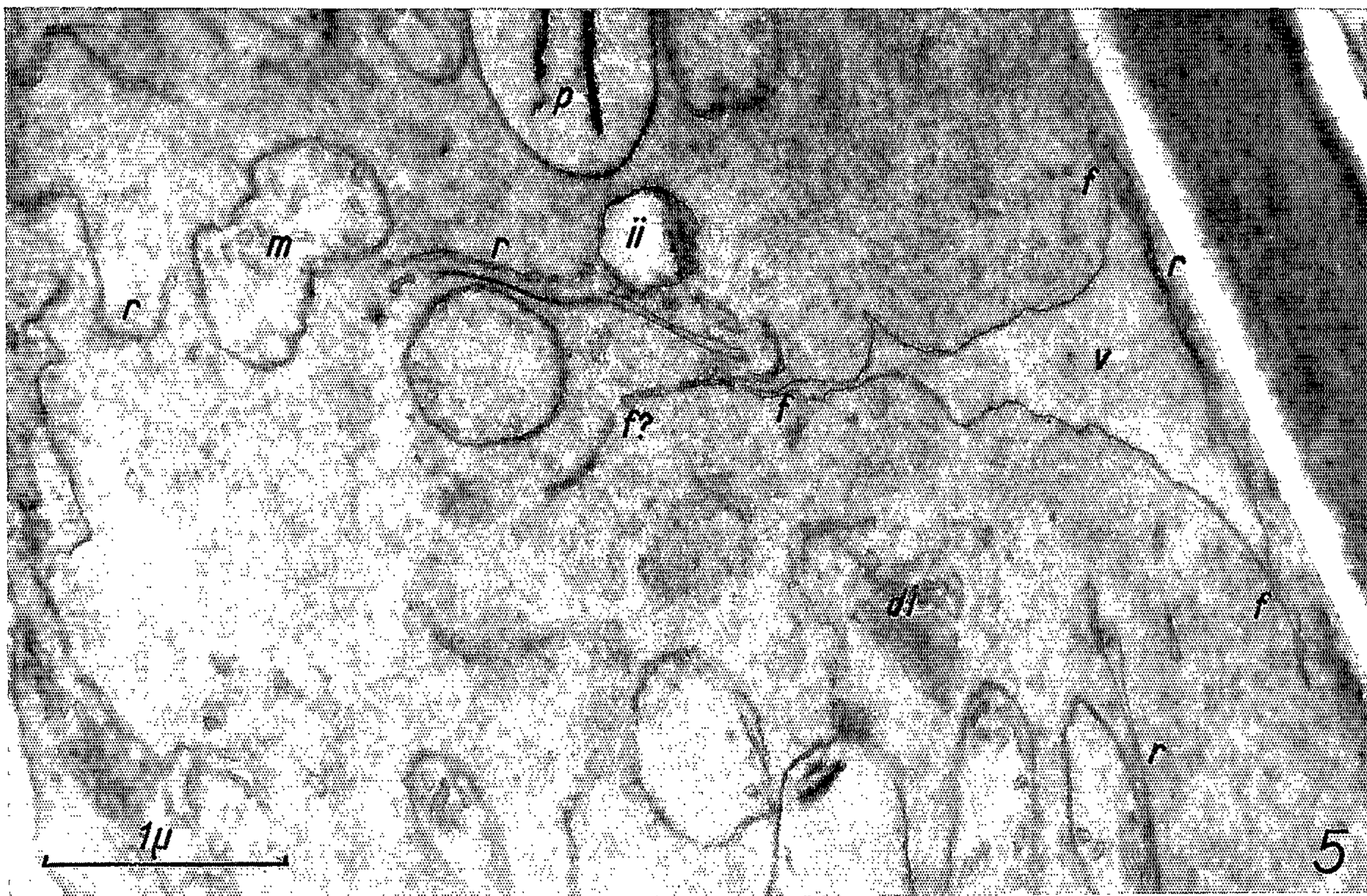
Fig. 4. — *Dactylis glomerata*. Cellules méristématiques montrant de jeunes vacuoles étoilées *v* pourvues d'une membrane nette et de prolongements fins *f* (G × 11000).

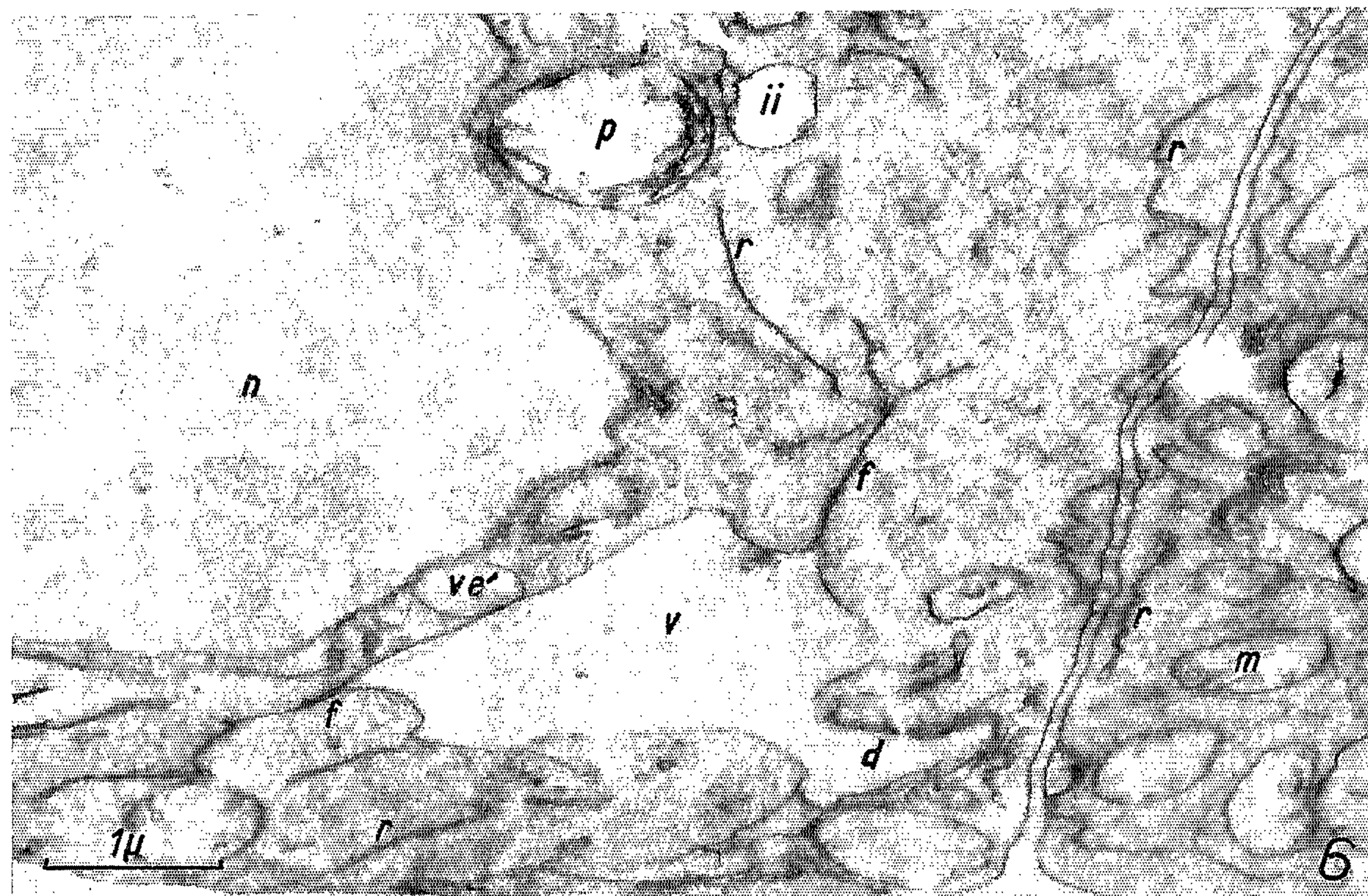

d
mp
v
v
n
d
ve
d
f
f
ve
ve
1μ
1


v
m
d
f
f
ve
v
0,5 μ
2


v
mp
r
f
r
0,5 μ
3

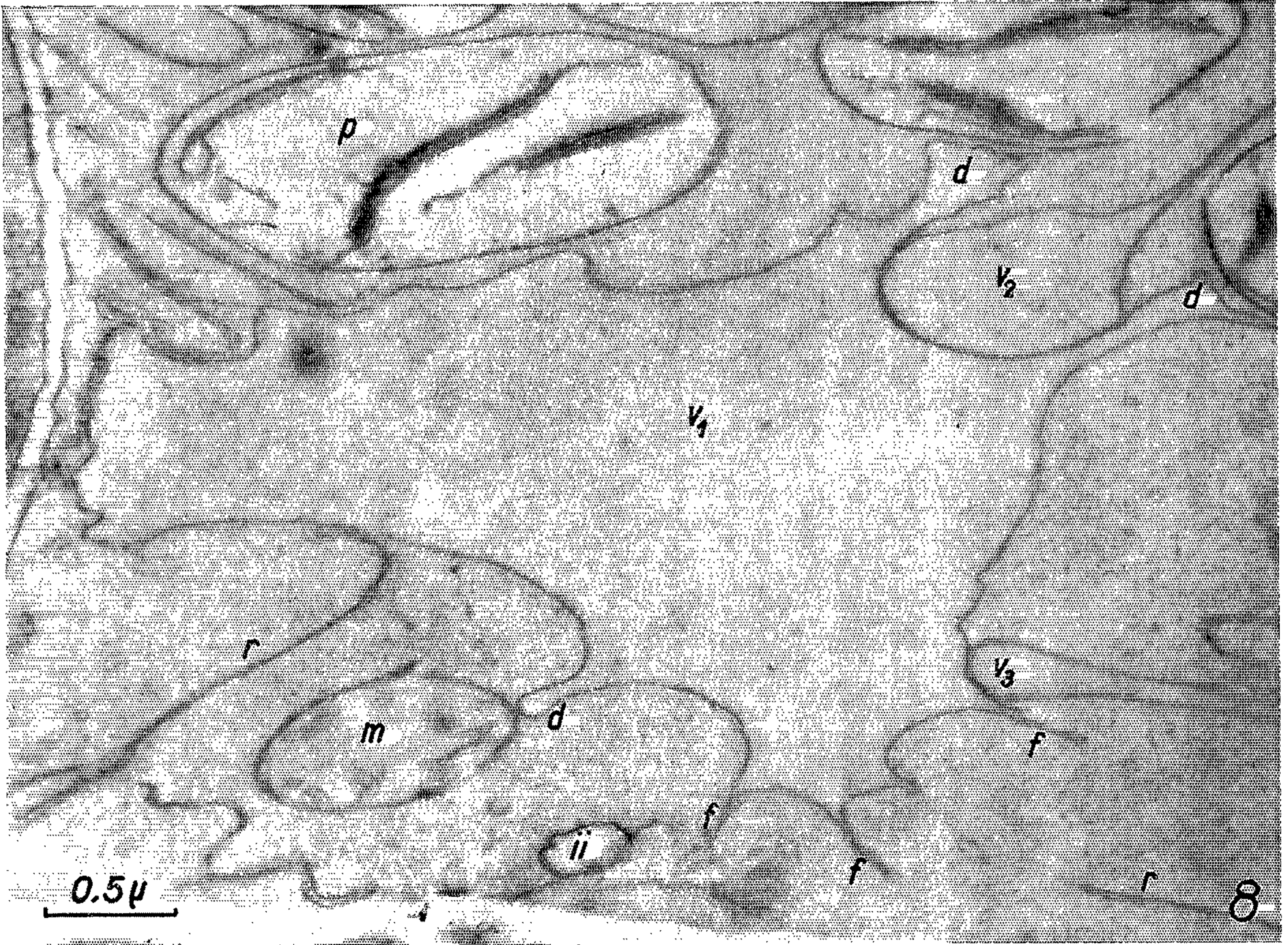

n
r
f
v
m
di
rr
p
1μ
4


p
ii
m
r
r
f
r
v
f?
f
dl
f
r
1μ
5


p
ii
r
r
n
f
ve
v
r
m
f
d
r
1μ
6


v1
f
f
r
v1'
r
ve
v2
f
r
d
ve'
m
n
0,5 µ
7

**


p
d
v_2
d
v_1
r
v_3
m
d
f
f
f
r
0.5 μ
8


v
f
r
p
p
r
0.2 μ
9

Fig. 5. — *Anthoxanthum odoratum.* Vacuole assez jeune présentant plusieurs prolongements d'aspect réticulaire *f*, dont l'un se continue vraisemblablement en *f* ?; *r*, réticulum typique (G × 28 000).

Fig. 6. — *Id.* Vacuole plus importante dont l'un des prolongements réticulaires *f* se divise en deux ou trois branches (G × 20 000).

Fig. 7. — *Id.* Deux vacuoles *v*1 et *v*2 entrant en contiguïté par un de leurs prolongements réticulaires *f*. Celui-ci tend à se renfler en *v'*1 au contact de l'autre vacuole *v* 2. Il en est de même pour un segment de réticulum *r*. Les vésicules *ve'* semblent en rapport avec le diverticule *d* de la vacuole *v* 2 (G × 36 000).

Fig. 8. — *Id.* Vacuole très étoilée se prolongeant, soit par des diverticules larges *d*, soit par de fins canalicules réticulaires *f*. Au contact de cette vacuole, deux extrémités de canalicules réticulaires *v* 2 et *v* 3 se renflent (G × 33 000).

Fig. 9. — *Id.* Grande vacuole présentant un fin prolongement *f*, d'aspect identique à celui du réticulum voisin *r* (G × 80 000).

ganiques, que la membrane vacuolaire soit interrompue par places, ce phénomène, signalé aussi par Whaley et coll., affecte en général les vacuoles assez développées ainsi que les membranes nucléaires, et doit être considéré comme un artéfact. Lorsque les vacuoles se développent, leur forme se régularise et leurs relations avec le réticulum endoplasmique deviennent moins évidentes; en effet, par suite de leur accroissement en surface, la densité des canalicules ergastoplasmiques qui s'y rattachent devient moins grande; de plus, une partie de ceux-ci doit être englobée par le phénomène de vacuolisation, cependant des vacuoles déjà grandes (*fig.* 2, 3 et 9) montrent encore la continuité de leur membrane avec des segments ergastoplasmiques.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) Buvat, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 350.
(2) Buvat, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 11e série, 19, 1958, p. 121-161.
(3) Buvat, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3051.
(4) Muhlethaler, *IVth Intern. Kongress f. Elektronenmikroskopie*, Berlin, 1958, p. 491-494.
(5) Sitte, *Protoplasma*, 49, 1958, p. 447-552.
(6) Whaley et coll., *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 401-449.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude au microscope électronique des relations entre le nucléole et la chromatine chromosomique dans les noyaux interphasiques de* Hyacinthus orientalis. Note (*) de Mlle **Hélène Poussel** et M. **Pierre Gavaudan**, présentée par M. Clément Bressou (¹).

Il existe de façon constante des dispositifs d'union intime entre la chromatine chromosomique et les nucléoles chez *Hyacinthus orientalis*.

Depuis la découverte des satellites chromosomiques par Navashin (²) chez *Galtonia*, nombreux sont les auteurs [bibliographie dans Gates (³) et Yu-Chih-Chen (⁴)] qui ont observé chez les végétaux l'existence d'adhérences entre la chromatine chromosomique et le nucléole. L'explication de ce fait a été donnée par Heitz (⁵) et Mc Clintock (⁶) par l'élaboration du nucléole par certaines zones chromosomiques considérées comme organisateurs nucléolaires. La polyploïdie expérimentale [Gavaudan (⁷)] a apporté une preuve supplémentaire de cette relation physiologique entre chromosomes et nucléoles. L'un de nous [Gavaudan (⁸)] a également observé que les adhérences entre nucléole et chromatine chromosomique se réalisent selon des dispositifs dont la constance et la précision excluent l'idée de contacts fortuits.

Divers auteurs [Chayen, Davies et Miles, Mulnard, Lesher, cités d'après Lafontaine (⁹)] ont décrit des inclusions chromatiques intranucléolaires et des filaments de chromatine attachés aux nucléoles ou les traversant. Des corpuscules Feulgen positifs intranucléolaires ont été décrits par Hurel-Py (¹⁰) et l'existence de nucléolonemata Feulgen positifs a été affirmée par Lettré (¹¹) et Lettré et Siebs (¹²); enfin l'hétérogénéité nucléolaire et les relations entre nucléole et chromatine chromosomique ont été aussi décrites par Turchini (¹³) et Swift (¹⁴).

Au cours de précédentes recherches sur *Hyacinthus orientalis* (¹⁵) nous avons observé de nombreuses images électroniques de nucléoles présentant un certain intérêt du point de vue qui nous occupe ici. Les méristèmes radiculaires ont été fixés à l'acide osmique tamponné, inclus au méthacrylate de butyle, sectionnés au microtome de Porter-Servall; les coupes ont été examinées au microscope électronique JEM-T 2.

Le grand nombre d'adhérences de la chromatine chromosomique au nucléole que nous avons observé nous permet de considérer le phénomène comme constant; les images se classent en quelques catégories simples.

1. *Nucléole.* — Le nucléole nous est apparu (les images dépendant sans doute de la fixation et de l'état physiologique) soit avec une structure dense creusée ou non de petites vacuoles périphériques, soit avec une structure double comprenant une zone externe (Z. E.) plus dense et une zone interne (Z. I.) plus claire (*fig.* 1).

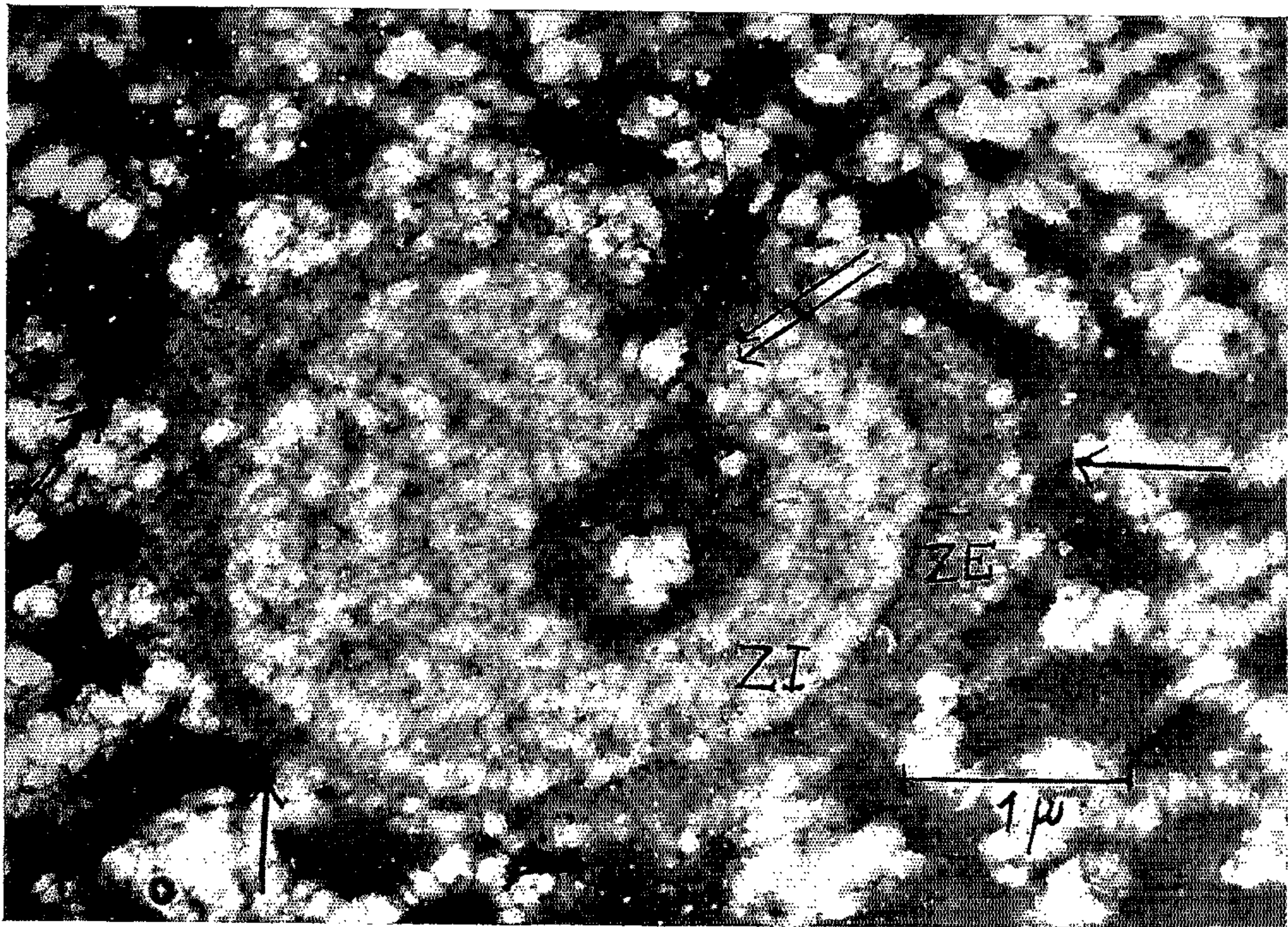


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

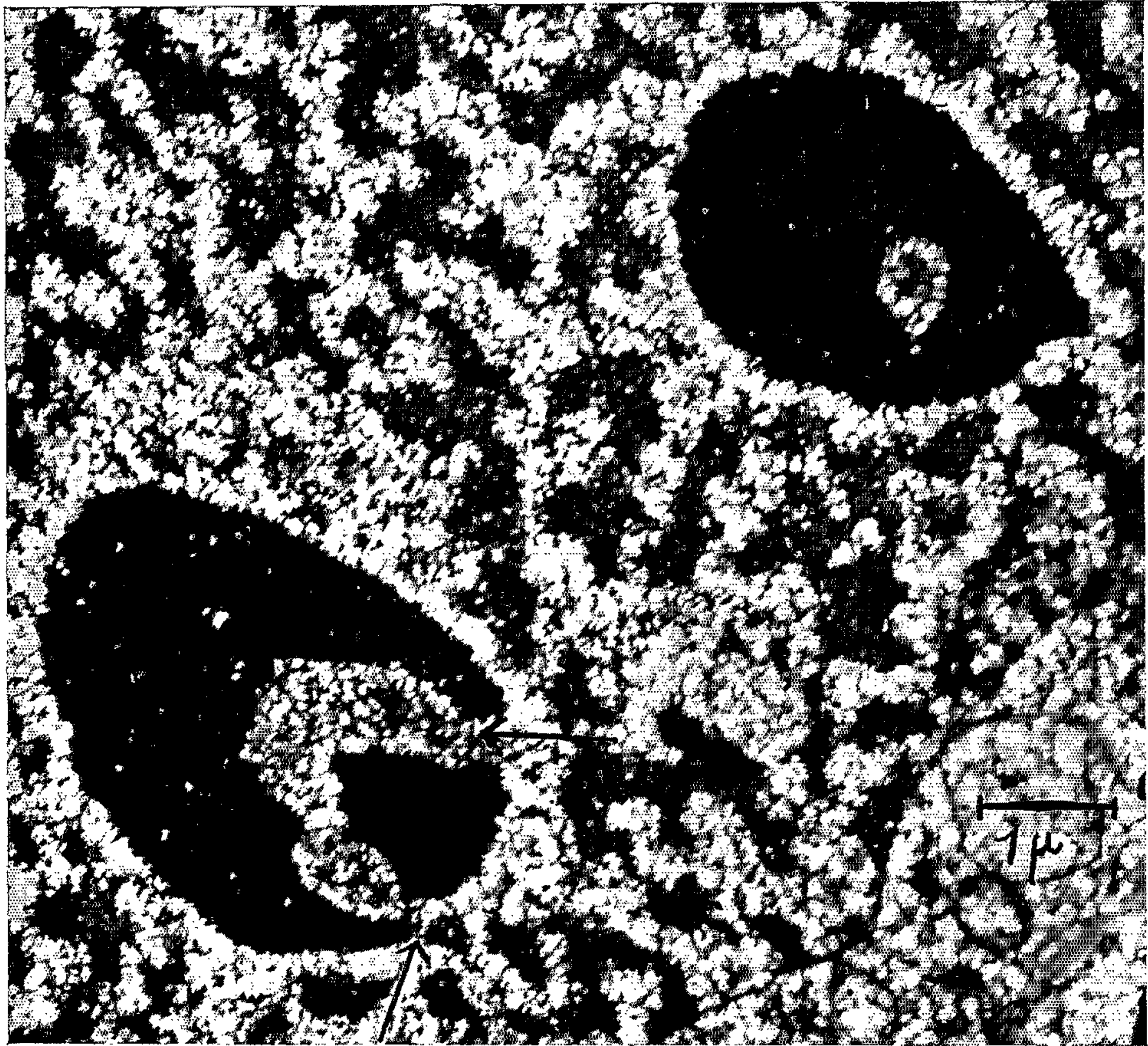


Fig. 4.

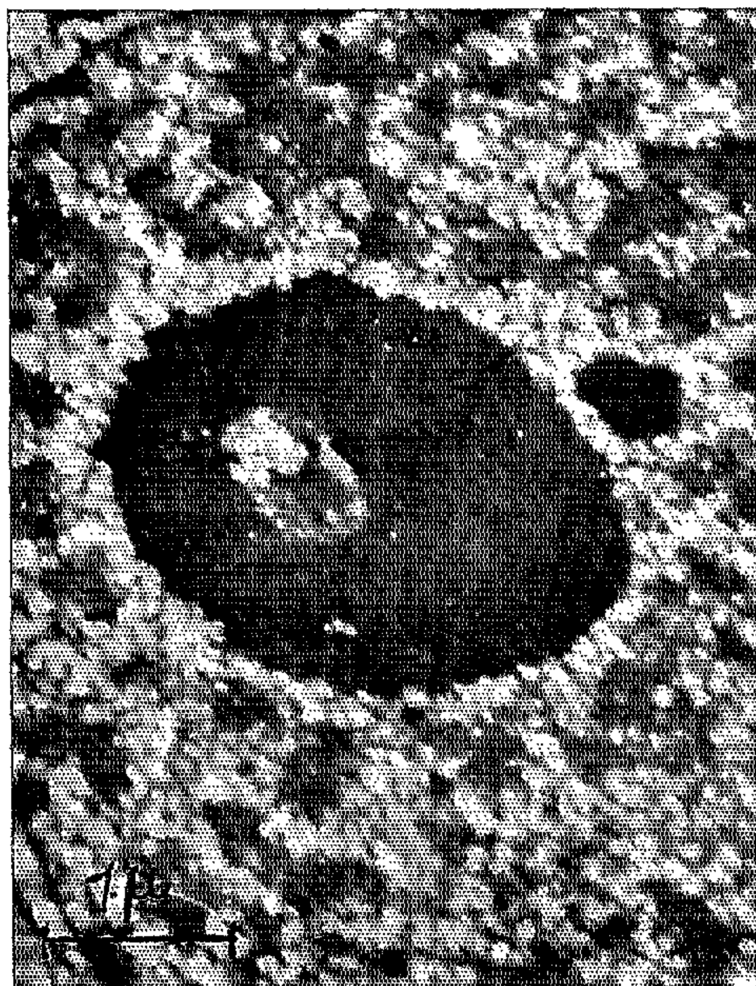


Fig. 5.

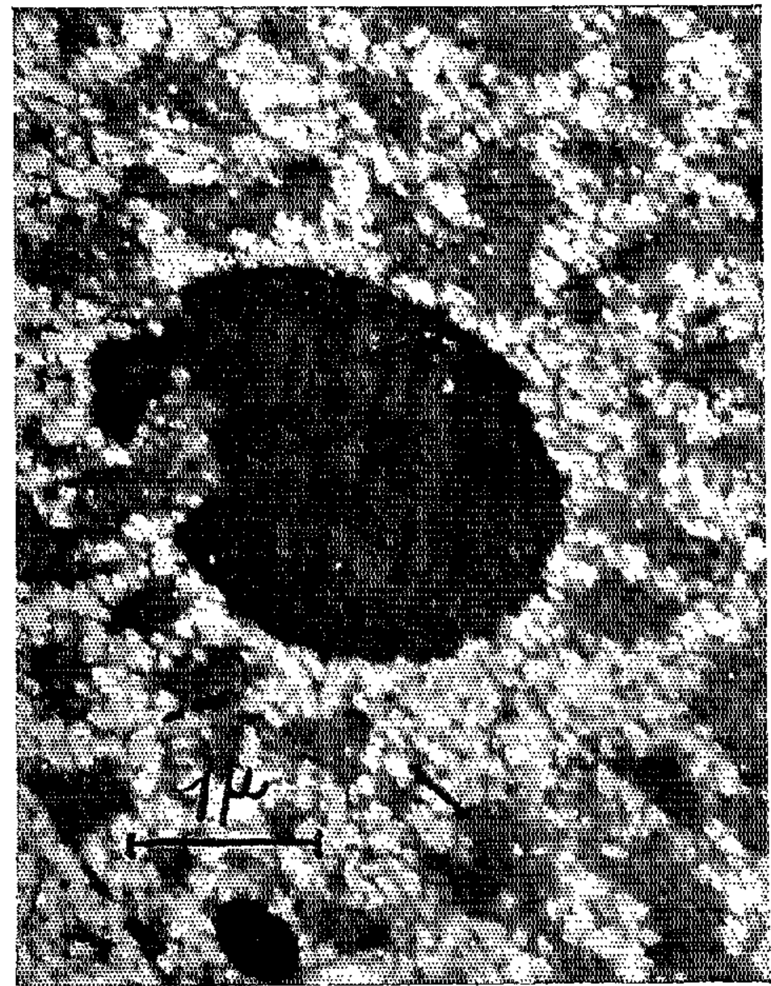


Fig. 6.

2. *Contacts généraux s'étendant à plusieurs masses chromatiques.* — Ces contacts s'effectuent par des surfaces relativement larges (*fig.* 1 et 2, flèches) et nos préparations qui ont parfois souffert de surétalement ne nous permettent pas de prendre en considération des trabécules dont le caractère naturel est douteux. Nous reprendrons l'étude systématique de ces adhérences multiples sur *Triticum*, matériel où il est possible de les contrôler expérimentalement par les inhibiteurs préprophasiques [Gavaudan ([16])].

3. *Contacts spéciaux de masses chromatiques privilégiées avec pénétration profonde du nucléole.* — Certains chromocentres non seulement adhèrent à la périphérie du nucléole mais sont à l'origine d'une pénétration plus ou moins profonde de la chromatine. La figure 1 (double flèche) montre l'accès d'une volumineuse masse chromatique à travers la zone externe d'un nucléole jusqu'à sa zone interne, de même les figures 3, 4 et 5. La figure 4 (flèches) montre une perforation nucléolaire complexe. Les hasards de l'orientation de la section montrent parfois des masses chromatiques en apparence isolées (*fig.* 4 et 5) mais dans beaucoup de cas on distingue bien la continuité entre le réseau extérieur et les inclusions (*fig.* 1, 3, 4 et 6).

Jusqu'à présent, nous n'avons jamais eu l'occasion d'observer de véritables nucléolonemata au sens d'Estable et Sotelo et Bernhard, Haguenau et Oberling ([17]).

En résumé, les adhérences entre nucléole et chromatine chromosomique que nous avons étudiées au microscope électronique ressemblent à celles décrites par Lafontaine ([9]). Elles correspondent aux organisateurs nucléolaires ou satellites décrits autrefois chez *Allium cepa* par Hurel-Py ([10]) et Gavaudan ([18]).

Rien ne nous permet actuellement de trancher en faveur ou contre la conception de Lettré et Lettré et Siebs ([12]) qui ont assimilé les nucléolonemata aux inclusions intranucléolaires Feulgen positives; il est toutefois certain qu'il faudra tenir compte de ces dernières inclusions dont l'importance peut conférer au nucléole une constitution hétérogène et compliquer l'interprétation de sa structure.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

([1]) Travail réalisé avec la collaboration technique de M. Roger Lacotte.

([2]) S. NAVASHIN, *Bull. Acad. Imp. Sc. Saint-Petersbourg*, 6, 1912, p. 372-385.

([3]) R. RUGGLES-GATES, *Cytologia, Fujii Jubil. Vol.*, 1937, p. 977-986.

([4]) YU-CHIH-CHEN, *Thèse Doct. Univ.*, Paris, 1938; *Act. scient. et industr.*, n° 728, p. 1-90.

([5]) E. HEITZ, *Planta*, 15, 1931, p. 495-505.

([6]) B. MC. CLINTOCK, *Zeit. f. Zellf. u. mikr. Anat.*, 21, 1934, p. 294-328.

([7]) P. et N. GAVAUDAN, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 714-716.

([8]) P. GAVAUDAN et M. PELLETIER, *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 1072-1074 et 1329-1331.

([9]) J. G. LAFONTAINE, *J. Biochem. and Biophys. Cytol.*, 4, 1958, p. 777-784.

([10]) G. HUREL-PY, *Rev. Cytol. et Cytophys. végét.*, 2, 1936, p. 67-76.

([11]) R. LETTRÉ, *Fine struct. of cells*, 7e *Congr. Biol. cell.*, Leiden, 1954, p. 141-150.

([12]) R. LETTRE et W. SIEBS, *Z. Krebsforsch.*, 60, 1955, p. 564-580.
([13]) J. TURCHINI, *Fine struct. of cells*, 7e *Cong. Biol. cell.*, Leiden, 1954, p. 151-156.
([14]) H. SWIFT, *Symp. on molec. Biol.*, Chicago, 1957, p. 266-303.
([15]) P. GAVAUDAN, H. POUSSEL et M. GUYOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4029.
([16]) P. GAVAUDAN, *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, 1956, art. VII, p. 275-361.
([17]) W. BERNHARD, F. HAGUENAU et CH. OBERLING, *Experientia*, 8, 1952, p. 58-59.
([18]) P. GAVAUDAN, *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 803-805.

(*Faculté des Sciences de Poitiers, Station biologique de Beau-Site, Laboratoire de Microscopie électronique.*)

ENTOMOLOGIE. — *Comportement de* Lasiochalcidia igiliensis *Ms., Chalcidide parasite de Fourmilions.* Note (*) de M. **Jean-Renaud Steffan**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

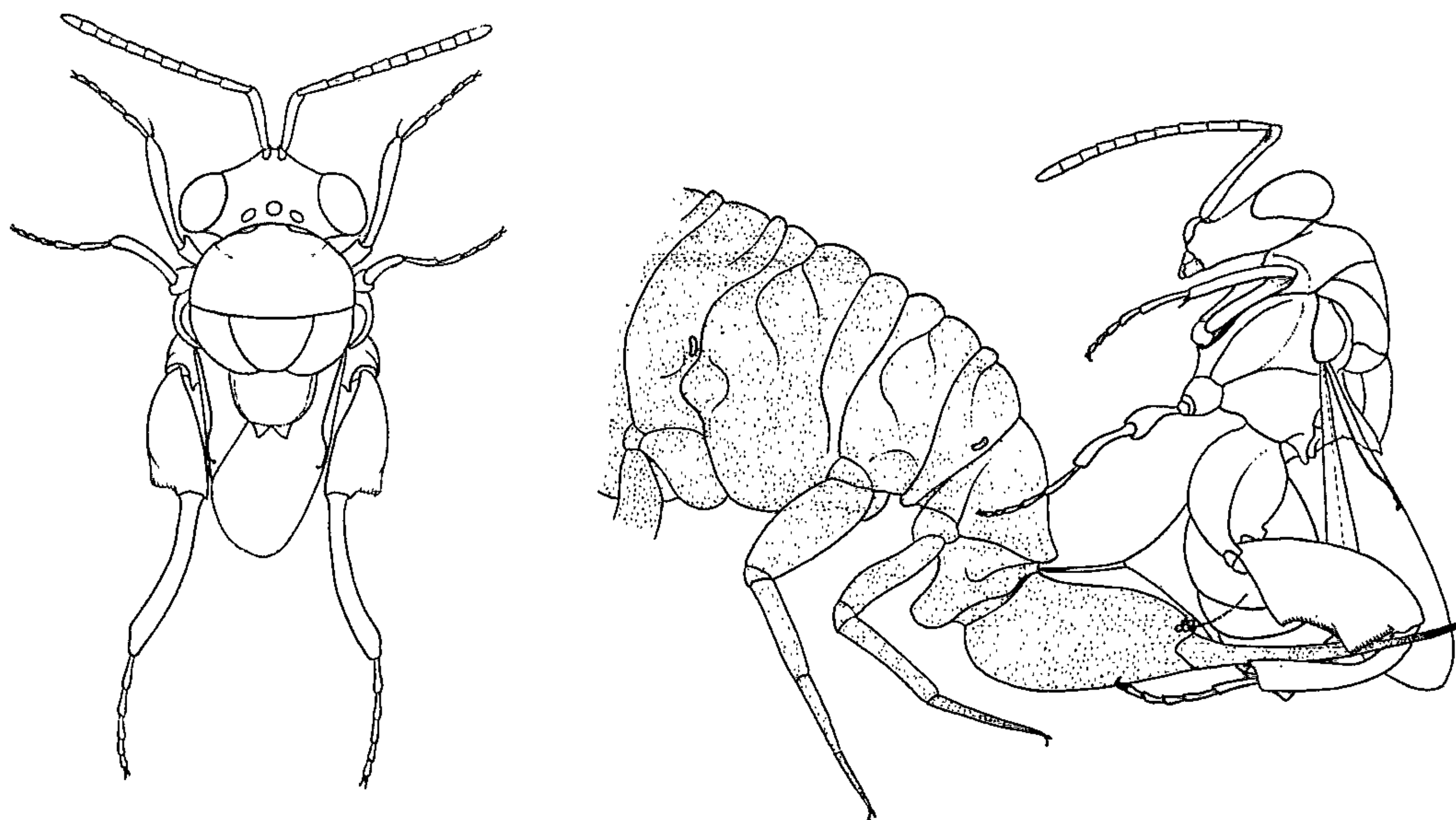
En Europe méridionale au moins quatre espèces de Chalcidides appartenant au genre *Lasiochalcidia* parasitent des larves de Fourmilions. Pour introduire leur œuf dans un hôte susceptible de se dérober sans peine en s'enterrant ou prompt à se défendre à l'aide de ses puissantes mandibules, toutes usent de procédés qui témoignent d'une adaptation à l'éthologie de l'hôte dont les Hyménoptères n'offrent que peu d'exemples. Nous avons déjà signalé comment *L. pugnatrix* Steff., grattant le sable comme un Sphécoïde et le sondant de sa tarière, débusque des larves de faible dimension, puis, à la suite d'une courte lutte, s'en empare après les avoir parfois poursuivies sur le sol (1). A ce comportement s'apparente celui de *L. dargelasi* (Latr.), le plus grand représentant du genre, que l'on soupçonnait d'évoluer aux dépens des Myrméléonides. Ainsi que nous venons de le vérifier en Provence, cette forme pond dans de jeunes larves qu'elle met également au jour en fouissant la terre, mais, en raison de la très importante inégalité de taille entre la victime et l'agresseur, la *Lasiochalcidia* n'éprouve aucune difficulté à maîtriser son hôte. Bien différentes sont les manœuvres de *L. guineensis* Steff. Postée sur la paroi d'un piège de *Myrmeleon inconspicuus* Ramb., ses pattes postérieures écartées du corps et tenues appliquées contre le sol, cette espèce glisse à reculons dans l'entonnoir quand le Fourmilion projette du sable pour, finalement, l'embrasser de ses métatibias; hors de l'atteinte des mandibules du *Myrmeleon*, dont il chevauche la tête, le parasite perce, alors, de sa tarière la membrane collaire de la larve (2).

Privé de moyens d'observation suffisants nous avions confondu, dans la nature, le comportement de *L. igiliensis* Ms. avec celui de *L. pugnatrix* (1). En réalité *L. igiliensis* résoud le problème de la ponte d'une façon aussi originale qu'élégante. Son hôte reste inconnu. Probablement devrons-nous le rechercher parmi les espèces de Myrméléonides qui ne creusent pas de pièges, mais, au laboratoire, le parasite attaque avec régularité les larves de *M. inconspicuus* ou d'*Euroleon nostras* (Fourc.) si, toutefois, elles se tiennent près de la surface du sol et sont parvenues à un stade de développement tel que leurs mandibules aient acquis une certaine taille. On en verra la nécessité.

Parvenu au voisinage d'une larve qui remplit les conditions précédemment énoncées, et une fois achevées les manœuvres de reconnaissance, le parasite exécute un petit bond en direction du Fourmilion. Dès qu'il a repris contact avec le substrat il présente un comportement très singulier que nous convenons de nommer « comportement provocateur » : la *Lasio-*

chalcidia, le corps obliquement dressé sur ses deux premières paires de pattes, dégaine sa tarière et la plonge dans le sable. Cependant l'attitude adoptée par l'insecte au cours de cette séquence est avant tout caractérisée par la position anormale que prennent ses pattes postérieures : en extension complète elles sont rejetées vers l'arrière, au-dessus du sol, leurs articulations fémoro-tibiales un peu rapprochées l'une de l'autre. Elles demeureront rigides tandis que le parasite va se traîner sur la terre ou la gratter, sans hâte, de ses pattes antérieures.

Si le saut du Chalcidien l'a éloigné du Fourmilion, il cesse, après quelques secondes, sa manœuvre inopérante et entreprend une nouvelle exploration. Si, au contraire, le parasite aborde la tête et le pronotum du Myrméléonide,



A gauche : posture de *Lasiochalcidia igiliensis* Ms. durant son « comportement provocateur ». *A droite :* *L. igiliensis* pondant un œuf dans le pronotum d'une larve d'*Euroleon nostras* (d'après des documents photographiques et cinématographiques).

seules régions accessibles de son corps, le comportement provocateur détermine chez la larve diverses réactions dont aucune ne désarmera la *Lasiochalcidia*. Projetée par une détente de la tête de l'*Euroleon* ou du *Myrmeleon*, l'Hyménoptère, manifestement stimulé, se remet aussitôt à la recherche de la victime qui n'échappera à ses investigations qu'en de rares circonstances. A une tentative d'enfouissement, l'agresseur répond en fouillant le sol comme une *L. pugnatrix*. Il arrive, encore, que la larve émerge du sable et fuie à reculons sans, pour autant, dérouter le parasite qui court à sa poursuite. Mais, quoi qu'il en soit, le comportement provocateur réapparait dès l'instant où la *Lasiochalcidia* a rejoint le Myrméléonide.

Un dernier reflexe du Fourmilion décide de l'issue de la rencontre. Lorsqu'il ferme les mandibules pour saisir le Chalcidien, celui-ci plie brusquement ses tibias postérieurs sur les fémurs correspondants munis

d'une dent triangulaire. Les mors de la larve se trouvent ainsi pincés entre la protubérance fémorale et les métatibias du parasite. Désormais inoffensifs ils serviront de point d'appui au *L. igiliensis* qui, se dressant à la verticale, enfonce impunément sa tarière dans la membrane collaire de la victime.

Sans admettre les interprétations subjectives de certains auteurs, on ne peut nier que le piège des Fourmilions et leurs mandibules sont les instruments spécialisés grâce auxquels ils réussissent à capturer des proies. Que deux espèces très voisines de Chalcidides chassent en utilisant des méthodes opposées — *L. guineensis* se tient à l'affût, *L. igiliensis* provoque la larve — semble déjà un phénomène remarquable. Mais il est encore plus surprenant qu'elles tirent essentiellement parti, l'une de l'entonnoir, l'autre des crochets mandibulaires, pour s'approprier l'hôte.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) J. R. Steffan, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, Paris, 2e série, 30 (1958), 1959, p. 506.

(2) J. R. Steffan, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1932.

(Laboratoire d'Entomologie du Museum national d'Histoire naturelle, 57, rue Cuvier, Paris, 5e.)

ENTOMOLOGIE. — *Les coaptations élytrales et la constitution de réserves d'air chez* Plea minutissima (*Hétéroptère, Pleidae*). Note (*) de M. **Robert Gaumont** et Mlle **Renée Moreau**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

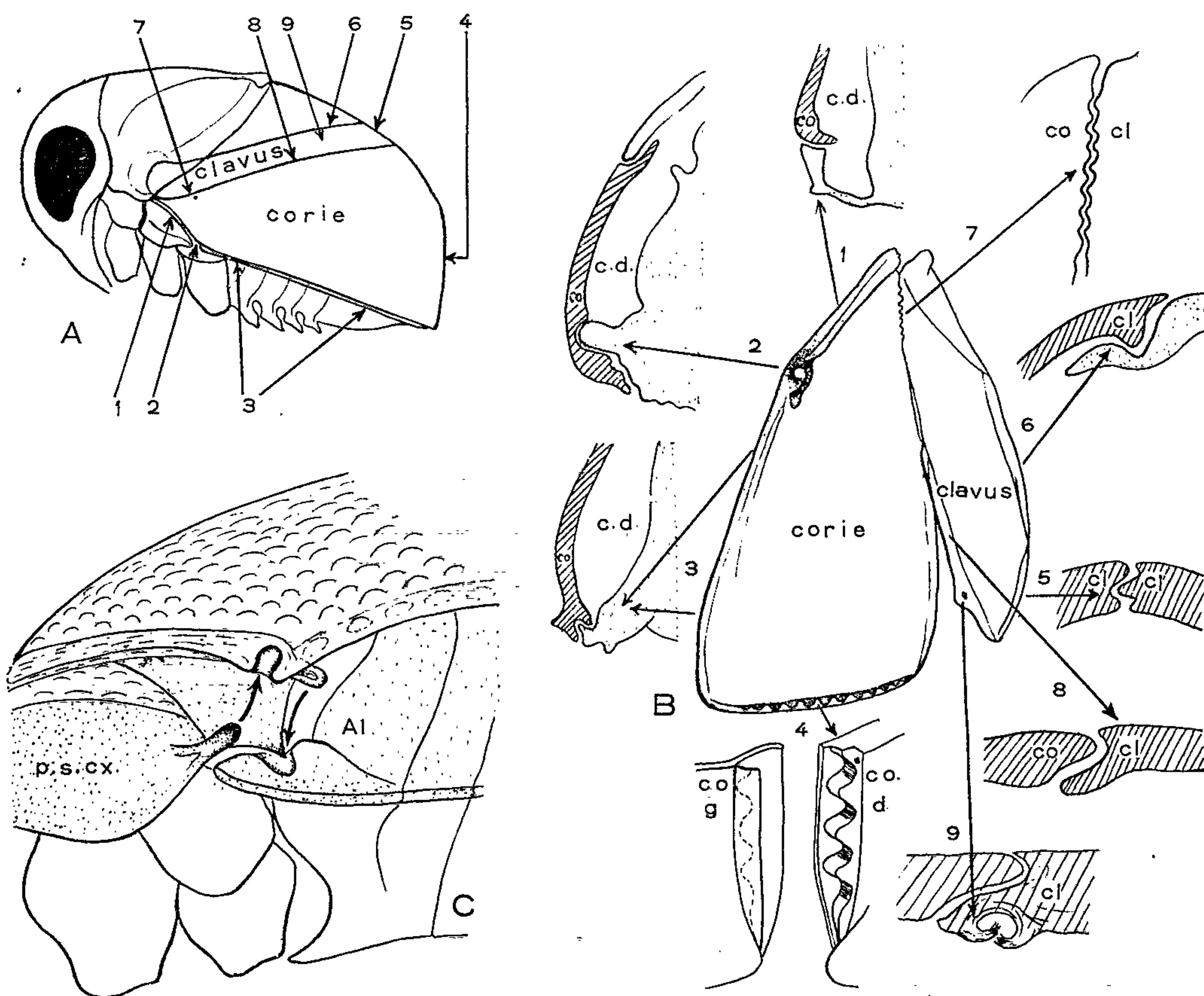
Si les coaptations des élytres de nombreux Hétéroptères aquatiques des genres : *Notonecta*, *Naucoris*, *Nepa*, *Ranatra*, etc. ont été minutieusement décrites par de nombreux entomologistes (Cuénot, Poisson, Corset, etc.), une espèce très commune de nos mares, voisine des Notonectes : *Plea minutissima* n'a été que fort peu étudiée, en raison de sa petite taille sans doute, puisque cet Insecte ne mesure guère plus de 2,5 mm. Certes, la biologie de cette espèce et certains aspects de son anatomie sont fort bien connus grâce aux travaux de Wefelscheid ([1]), mais les coaptations élytrales de cet insecte n'ont jamais été étudiées en détail. Cependant, les élytres de cet Hétéroptère ont une structure tout à fait spéciale puisqu'elles sont fortement sclérifiées sur toute leur surface au contraire des hémélytres des autres Punaises qui conservent le plus souvent une zone apicale souple : la membrane. En outre les élytres de *Plea minutissima* participent à la formation d'une vaste cavité dorsale qui enferme une importante provision d'air (c. d., *fig* B). L'étanchéité complète de cette cavité est obtenue par un ensemble de huit coaptations différentes qui assurent l'assemblage des élytres entre elles, ainsi que leur union avec le corps de l'Insecte. Nous les avons étudiées par observation directe et sur coupes histologiques; elles sont réparties sur tout le pourtour de l'élytre dont les bords sont ainsi rigoureusement profilés (*fig.* B). Ces coaptations dont la position sur le corps de l'Insecte est indiquée sur la figure A, peuvent être définies de la façon suivante.

Coaptation 1. — Elle unit le bord antérieur de l'élytre et la plaque subcoxale du mésothorax; elle a une structure simple et répond au type des coaptations par juxtaposition définies par Corset ([2]).

Coaptation 2. — C'est le bouton-pression caractéristique des Hydrocorises; il unit l'élytre au mésothorax, mais sa structure est ici particulièrement complexe (*fig.* C). En effet, outre la cavité circulaire creusée dans le bord antérieur de l'élytre (et qui recevra l'apophyse formée par le bord externe de la plaque subcoxale II (p. s. cx., *fig.* C), l'appareil comprend un bourrelet qui reçoit dans sa concavité une expansion pointue du métathorax, et va lui-même se loger dans une dépression latérale du premier segment abdominal. Cette coaptation est donc formée de deux cavités opposées (creusées respectivement dans l'élytre et le premier segment abdominal) qui reçoivent deux bourrelets sclérifiés également opposés (formés par une apophyse de la plaque subcoxale et par une expansion de l'élytre). Ce double système de bouton-pression est beaucoup plus compli-

qué que tous les organes de ce type précédemment décrits chez les Hétéroptères; il assure un solide verrouillage des élytres au corps.

Coaptation 3. — Elle se poursuit sur tout le bord antérieur de l'élytre qui est creusée d'une gouttière et reçoit une expansion marginale de l'abdomen; l'union de ces deux pièces est particulièrement précise.



A. Schéma de *Plea minutissima* vu de profil, montrant la position des coaptations sur le corps de l'insecte.

B. L'élytre droite, vue interne, avec le détail des différentes coaptations. Les coaptations 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9 sont représentées en coupe schématique. La coaptation 4 est représentée en perspective, vue du côté externe. co., corie; cl., clavus; c. d., cavité dorsale.

C. Schéma explicatif du bouton-pression (vu de profil). p. s. cx., plaque subcoxale du mesothorax; A 1, premier segment abdominal.

Coaptation 4. — Elle représente la zone postérieure d'affrontement des élytres. Mais, bien qu'elle assure la jonction d'organes symétriques, la structure de la coaptation elle-même est fortement asymétrique puisque le bord de l'élytre droite est formé de petites dents qui se logent dans une profonde gouttière creusée dans l'élytre gauche. Une telle structure répond à la dernière catégorie des coaptations que nous avons précédemment définies [3] (cas où les pièces coaptées sont fondamentalement dissymétriques bien qu'appartenant à des organes théoriquement symétriques).

Coaptation 5. — Elle correspond à la zone d'affrontement des deux *clavus*, mais elle est bien moins dissymétrique que la précédente, bien que, sur l'animal, elle ne représente que le prolongement de la coaptation 4.

Coaptation 6. — Elle réunit le bord postérieur du *clavus* à l'écusson. Le bord du *clavus* a la forme d'un crochet qui s'engage dans une gouttière creusée sur le bord de l'écusson. Des coaptations identiques se retrouvent chez de nombreux insectes.

Coaptation 7. — Elle réunit le bord postérieur de la corie au bord antérieur du *clavus*, car chez *Plea* ces deux parties de l'aile sont indépendantes. Cette coaptation est constituée par deux séries de sept dents parfaitement engrenées, placées respectivement sur la corie et sur le *clavus*.

Coaptation 8. — Elle a le même rôle que la précédente, mais elle est moins perfectionnée; elles et formée par un ensemble de gouttières dissymétriques qui se croisent vers le tiers antérieur de l'élytre.

A cet ensemble on peut ajouter une neuvième coaptation fort différente puisqu'elle permet l'accrochage des ailes postérieures aux élytres; elle a exactement le même aspect que celles décrites par Poisson et Corset, par exemple, chez de nombreux Hétéroptères, mais chez *Plea minutissima*, cette coaptation est peut-être inutile car cet Insecte semble avoir perdu la possibilité de voler.

On pourrait d'ailleurs décrire chez *Plea* bien d'autres coaptations : union de pronotum et du bord antérieur de l'écusson, articulations des pattes, etc. Cependant, les huit coaptations élytrales nous semblent particulièrement importantes car elles montrent un exemple net d'adaptation à la vie aquatique. Les élytres de *Plea minutissima* ont en effet perdu leur rôle dans le vol de l'Insecte et sont transformées en une carène dorsale parfaitement profilée dont le rôle essentiel dans la constitution de réserves d'air et dans la nage paraît certain.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) *Zoologische Jahrbücher-Systematik*, N. F., 32, 1912, p. 390-467.

(2) *Thèse Sciences*, Nancy (*Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 1931).

(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1218.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Reims.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les conditions de réapparition de la substance fondamentale du cartilage embryonnaire de Poulet détruite par la papaïne.* Note (*) de M. **Henri Girard**, présentée par M. Robert Courrier.

Des tibias de Poulet embryonnaire, soumis à l'action de la papaïne *in vitro* puis cultivés sans papaïne, reconstituent la substance fondamentale du cartilage dans certaines limites. Trois facteurs sont mis en évidence : la concentration en papaïne, la richesse nutritive du milieu et l'âge de l'explant. Le phénomène de restauration de la substance fondamentale n'est pas toujours parallèle à celui de la croissance.

La papaïne détruit la substance fondamentale du cartilage de manière réversible [L. T. Thomas (1) sur le Lapin, 1956; H. B. Fell et L. T. Thomas (2) sur des ébauches cartilagineuses d'embryon de Poulet *in vitro*, 1960]. L'objet de ce travail a été d'étudier les conditions de réversibilité par la méthode de culture d'organe de Et. Wolff et K. Haffen (3).

Des tibias de poulet embryonnaire de 7 jours (sauf mention contraire) ont été explantés et cultivés *in vitro* (témoins) sur le milieu suivant : 7 gouttes de gélose, 2 gouttes de milieu de Tyrode additionné de spécilline G

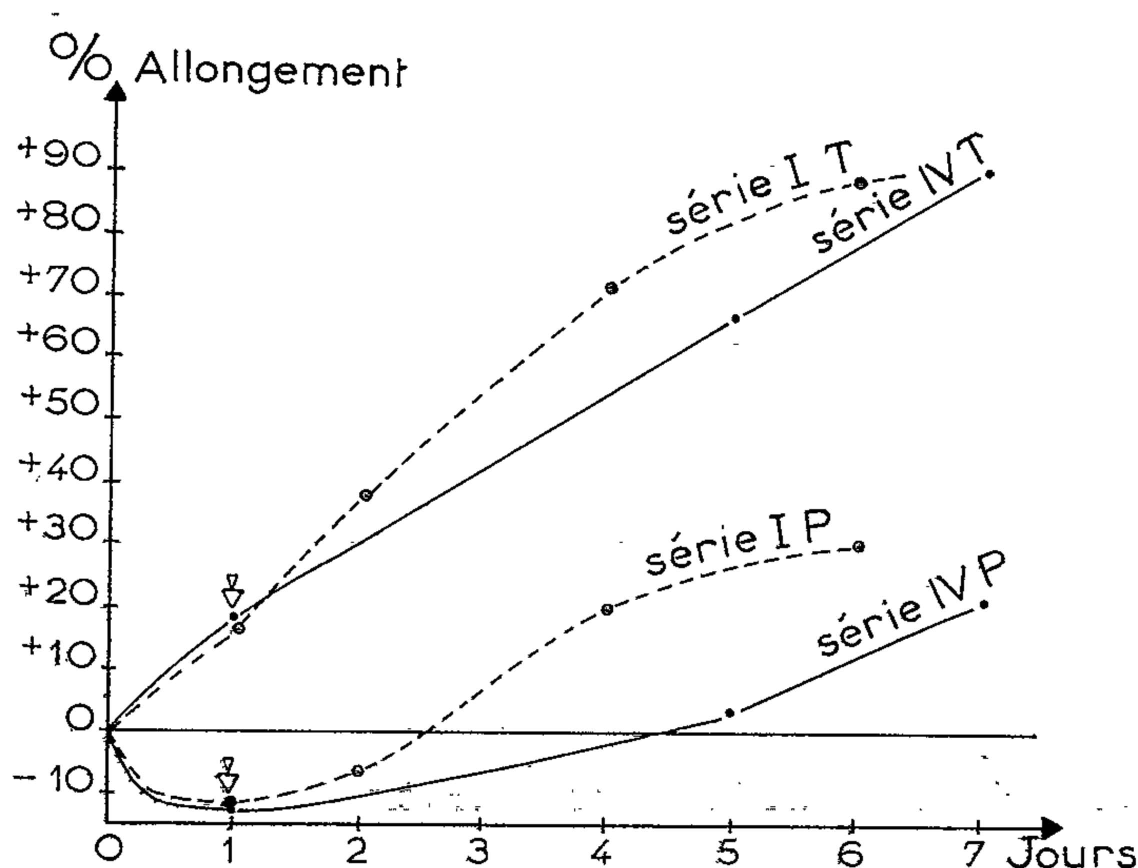


Fig. 1. — Reprise de la croissance en longueur après passage sur le milieu papaïné (série I : 1,2 mg pap./ml; série IV : 2,5 mg/ml). Les flèches indiquent le moment de la transplantation sur le milieu sans papaïne (milieu à base de jus d'embryon). T, tibias témoins; P, tibias papaïnés.

(1 goutte/10 ml de milieu de Tyrode), 1 goutte de sérum de cheval, 3 gouttes de jus d'embryon de 9 jours dilué de moitié dans du milieu de Tyrode. Les tibias controlatéraux ont été cultivés pendant 24 ou 48 h dans le milieu précédent additionné de papaïne (papaïne dissoute dans du milieu de Tyrode et filtrée sur du papier-filtre ordinaire). Puis chacun a été réuni au témoin de la même paire sur un milieu renouvelé sans papaïne. Après quelques jours

(4 à 6 jours) de culture, les tibias sont fixés au mélange de Bouin Hollande et colorés au bleu de toluidine.

1. La réapparition de la substance fondamentale semble sous la dépendance de la concentration du milieu papaïné en papaïne. Un traitement par un milieu contenant 1,2 mg de papaïne filtrée par millilitre n'empêche pas la réapparition ultérieure de la substance fondamentale, à la différence d'un traitement par un milieu plus concentré en papaïne (2,5 mg par millilitre de milieu et au-delà). Dans ce dernier cas la croissance en longueur de l'explant est faible (*fig.* 1) et la substance fondamentale reparaît à peine.

2. La richesse nutritive du milieu conditionne la réapparition de la substance fondamentale. Des milieux synthétiques relativement pauvres (7 gouttes de gélose, 3 gouttes de milieu de Tyrode, 3 gouttes d'une solution

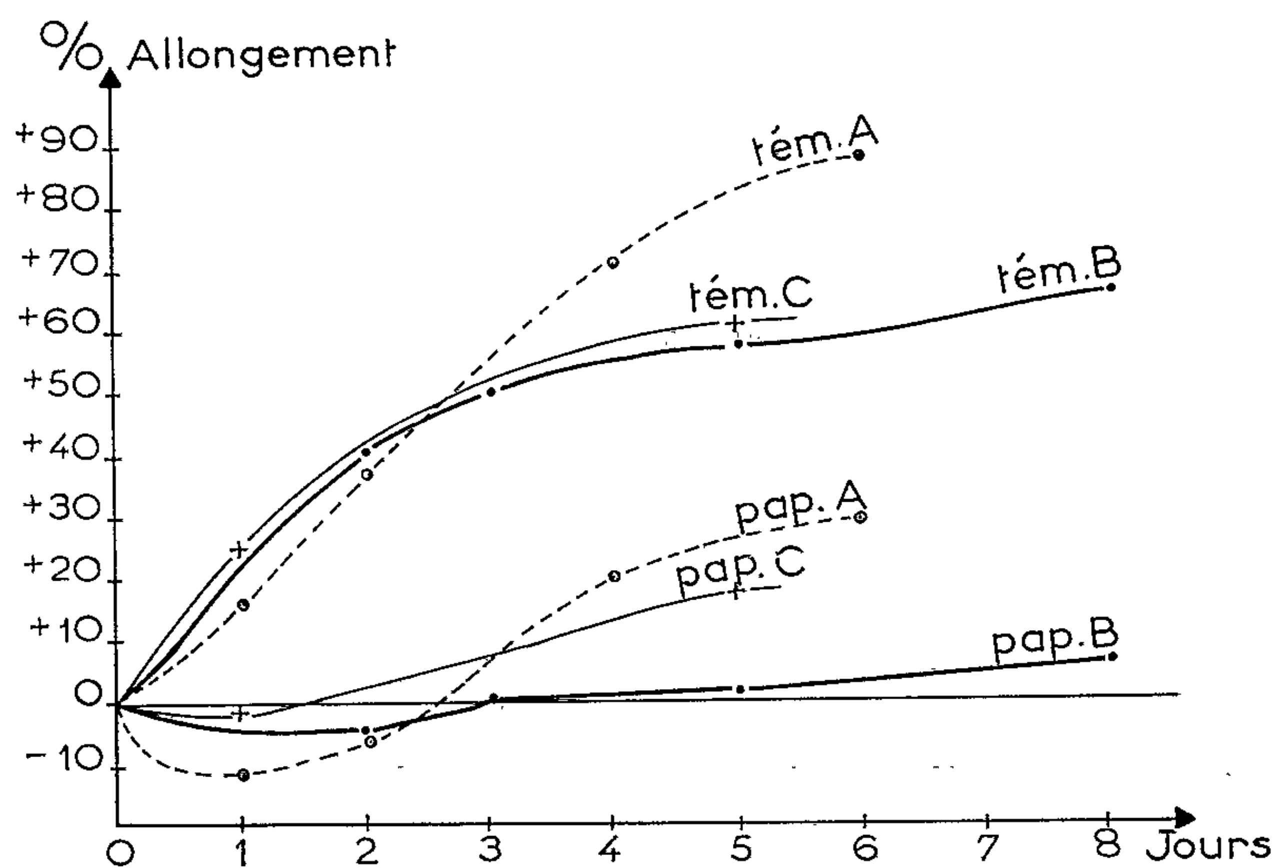


Fig. 2. — Reprise de la croissance sur divers milieux après le contact avec la papaïne. A, milieu à base du jus d'embryon; B, milieu à base de liquide synthétique C/2; C, milieu à base de jus d'embryon enrichi. La transplantation sur le milieu sans papaïne a été faite au 1er jour pour A et C, au 2e jour pour B. Tém., tibias témoins; Pap., tibias papaïnés.

d'acides aminés B/2, C/2 ou C/10 indiquée par Et. Wolff et col. ([4]) en 1953 n'ont pas permis la réapparition de la substance fondamentale. Les témoins eux-mêmes prennent très peu la coloration métachromatique. Par contre le milieu à base de jus d'embryon enrichi par de la glutamine, du glucose et du $MgSO_4, 7H_2O$ (respectivement 3, 3 et 1,3 ‰ g/l) favorise la réapparition de la substance fondamentale. La coloration métachromatique devient aussi intense que chez les témoins. Ce résultat est meilleur que celui obtenu avec le jus d'embryon simple. Mais la reprise de la croissance en longueur ne semble pas aussi bonne (*fig.* 2, C). Le phénomène de synthèse de la substance fondamentale et celui de croissance n'évoluent donc pas de manière absolument identique.

3. L'âge de l'explant semble intervenir également. Les tibias de 5 jours et demi traités à la papaïne semblent se différencier de la même manière que les témoins. Le tissu cartilagineux acquiert le même degré de développement. Cependant l'explant examiné sitôt après l'influence de la papaïne a diminué de dimensions. Il ne prend pas la coloration métachromatique, pas plus que le témoin en général. La papaïne semble donc influer de manière légèrement différente sur le tissu cartilagineux et sur le tissu précartilagineux.

Conclusion. — Ces expériences permettent de confirmer le parallélisme entre l'influence de la papaïne sur l'adulte et son action sur l'embryon. H. B. Fell et L. T. Thomas [2] avaient déjà noté la reprise de la croissance et la réapparition de la substance fondamentale *in vitro* lorsque l'action de la papaïne sur le cartilage embryonnaire a cessé. La présente étude montre que les deux phénomènes ne sont pas nécessairement liés. Elle tend à mettre en évidence trois facteurs importants de la reconstitution de la substance fondamentale : la concentration en papaïne, la richesse du milieu et l'âge de l'explant.

(*) Séance du 13 novembre 1961.
(1) L. T. THOMAS, *J. Exp. Med.*, 1956, p. 245-252.
(2) H. B. FELL et L. T. THOMAS, *J. Exp. Med.*, 1960, p. 719-744.
(3) ET. WOLFF et K. HAFFEN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.
(4) ET. WOLFF, K. HAFFEN, M. KIENY et EM. WOLFF, *J. Embryol. exp. Morph.*, 1953, p. 55-84.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S., Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Féminisation, en culture* in vitro, *du testicule d'embryon de Poulet par le testicule embryonnaire de Souris.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Weniger**, présentée par M. Robert Courrier.

Des testicules embryonnaires de Souris de 12 jours à 17 jours et demi exercent un effet féminisant intense sur des gonades mâles d'embryons de Poulet de 5 jours qui leur sont associées en culture *in vitro*.

Après que Et. Wolff et K. Haffen [1] eurent obtenu la féminisation des testicules embryonnaires de Canard, en les cultivant *in vitro* au contact de gonades femelles, et que Et. Wolff [2] eut obtenu la culture *in vitro* des gonades embryonnaires de Souris, il était logique d'associer entre elles des gonades embryonnaires de Souris de sexe différent, afin de voir s'il se produirait des phénomènes d'intersexualité.

Or, en associant entre eux des ovaires et des testicules d'embryons de Souris de 13 et 14 jours (6 cas; 4 à 6 jours de culture), en associant des ovaires de 15 à 16 jours à des testicules de 12 à 13 jours (4 cas; 5 à 6 jours de culture), réciproquement, en associant des testicules plus âgés (14 à 16 jours) à des ovaires plus jeunes (10 à 13 jours; 5 cas; 4 à 5 jours de culture), Et. Wolff et moi-même n'avons obtenu ni la féminisation des testicules ni la masculinisation des ovaires.

Si, dans les conditions expérimentales qui viennent d'être indiquées, les gonades embryonnaires de Souris d'un sexe n'agissent pas sur celles de l'autre sexe, ne peut-on pas mettre en évidence leur sécrétion hormonale en les associant à des gonades d'Oiseau, qui subiraient des changements intersexuels ?

Et. Wolff et moi-même [3], dans un Mémoire préliminaire traitant essentiellement de la compatibilité interspécifique entre les gonades d'embryons de Canard et de Souris, avions remarqué que des testicules embryonnaires de Canard associés *in vitro* à des testicules embryonnaires de Souris présentaient souvent un épithélium germinatif épais. Les testicules d'embryons de Canard cultivés seuls ne présentant pas cette formation, on pouvait penser que les testicules embryonnaires de Souris exercent une action féminisante sur les gonades mâles de l'embryon de Canard. J'ai cherché à vérifier si le testicule d'embryon de Souris féminiserait de la même manière les gonades mâles de l'embryon de Poulet prélevées à de très jeunes stades du développement. Ainsi le phénomène pourrait apparaître avec plus d'intensité et de constance.

La féminisation est nette 4 jours après que les deux testicules d'un embryon de Souris de 12 à 13 jours aient été associés à la moitié antérieure de l'ébauche gonadique gauche d'un embryon de Poulet de 5 jours, dont on sait qu'il était de sexe mâle, puisque l'ébauche gonadique droite,

de même que la moitié postérieure de l'ébauche gonadique gauche, se sont différenciées en testicules. Ce résultat a été obtenu dans les 15 cas où la combinaison testicule embryonnaire de Poulet-testicule embryonnaire de Souris s'est trouvée réalisée : dans 13 cas, le testicule féminisé se distingue à peine d'un ovaire; dans deux cas, la féminisation est plus faible.

Par contre, au contact d'ovaires embryonnaires de Souris, une moitié d'ébauche gonadique mâle de Poulet n'est pas transformée. Au contraire, c'est le testicule embryonnaire de Poulet qui exerce une action sur l'ovaire embryonnaire de Souris, action non pas transformante, mais nécrosante : Associés à des ébauches gonadiques mâles d'embryons de Poulet de 5 jours, les ovaires embryonnaires de Souris de 12 à 13 jours se nécrosent en l'espace de 2 à 5 jours, tandis que les ovaires d'embryon de Souris cultivés seuls ou en association avec des ovaires d'embryon de Poulet se maintiennent en bon état pendant 4 à 5 jours (4 cas sur 4).

Ce dernier résultat est à rapprocher de celui qu'a obtenu B. Salzgeber [4], lorsqu'elle greffe dans un jeune embryon de Poulet des gonades embryonnaires de Poulet et de Souris d'abord associées en culture : l'ovaire de Souris présente des follicules primordiaux dégénérés quand il se trouve côte à côte avec un testicule de Poulet; au contraire, il se développe normalement au contact d'un ovaire de Poulet.

Conclusion. — La féminisation du testicule embryonnaire de Poulet par le testicule embryonnaire de Souris suggère l'hypothèse d'une différence de nature entre les hormones testiculaires des embryons des deux espèces. On peut mettre ce résultat en parallèle avec le fait que la plupart des substances hormonales du groupe de l'androstérone ont une action féminisante sur les gonades de l'embryon de Poulet [5]. On peut encore se demander si la sécrétion normale du testicule embryonnaire de Souris n'est pas dénaturée dans les conditions de la culture hors de l'organisme.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) Et. Wolff et K. Haffen, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 41, 1952, p. 184-207.

(2) Et. Wolff, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1712.

(3) Et. Wolff et J.-P. Weniger, *J. Embryol. exp. Morph.*, 2, 1954, p. 161-171.

(4) B. Salzgeber, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1576.

(5) Et. Wolff, G. Strudel et Em. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, 31, 1948, p. 237-310.

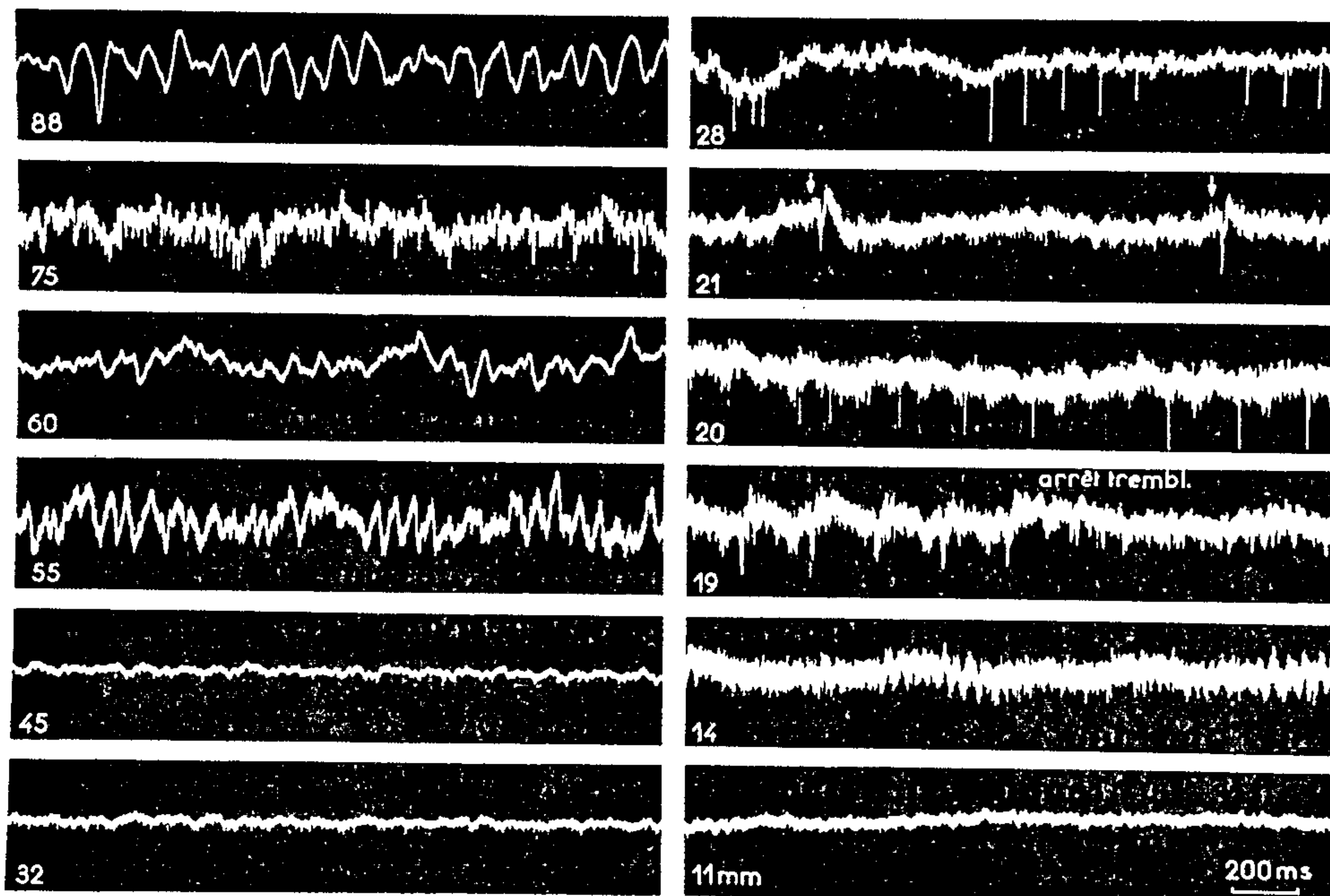
NEUROPHYSIOLOGIE APPLIQUÉE. — *Identification et délimitation précise de certaines structures sous-corticales de l'Homme par l'électrophysiologie. Son intérêt dans la chirurgie stéréotaxique des dyskinésies.* Note de M[mes] **Denise Albe-Fessard**, **Geneviève Arfel**, MM. **Gérard Guiot**, **Jules Hardy**, **Guy Vourc'h**, **Étienne Hertzog** et **Pierre Aléonard**, transmise par M. Robert Courrier.

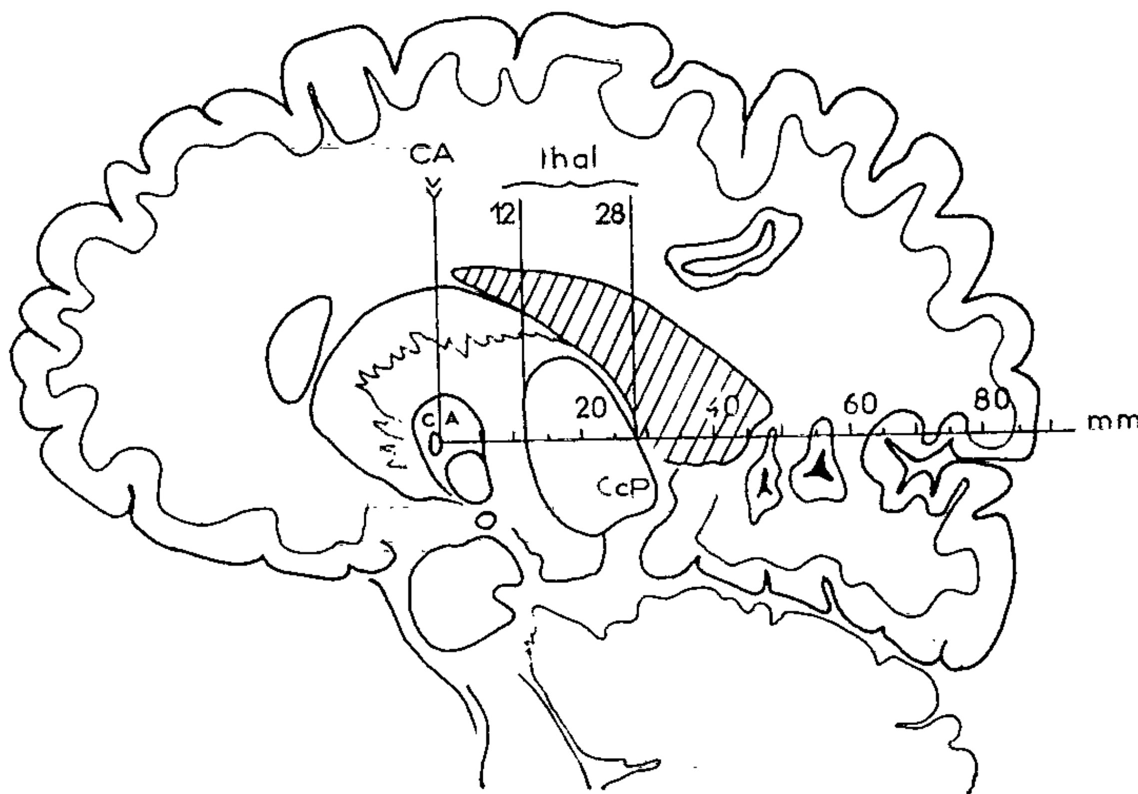
Les lésions stéréotaxiques destinées à obtenir la régression des syndromes dyskinétiques (le plus souvent parkinsonniens) sont faites dans les noyaux gris centraux et plus particulièrement dans le noyau *ventralis lateralis* du thalamus. La localisation de la région à éliminer est établie selon des coordonnées géométriques, fournies par l'étude anatomique de nombreuses séries de coupes cérébrales, les plans de ces coupes étant orientés suivant une ligne de base, qui est retrouvée chez le malade grâce à une ventriculographie per-opératoire : ainsi se fait la transposition des données anatomiques au sujet opéré.

Mais cette transposition, calculée pour la « moyenne » des cas, est sujette à des erreurs, imputables aux écarts individuels. Des variations, de l'ordre de plusieurs millimètres, peuvent être ainsi la cause imprévue d'insuccès opératoires ou de débords lésionnels préjudiciables. Aussi a-t-on cherché à éviter ces causes d'erreurs par l'étude fonctionnelle des structures profondes : la stimulation électrique, procédé qui a été particulièrement étudié par l'un de nous [1], est utile, mais ses résultats sont encore approximatifs; l'enregistrement électro-encéphalographique de profondeur n'a pas davantage permis de reconnaître ni de délimiter les structures traversées.

Or, repérage et identification sont couramment obtenus, au cours des descentes d'électrodes chez l'animal. Il était donc tentant d'essayer d'appliquer à l'Homme les techniques utilisées au laboratoire. C'est ce que, depuis deux mois, nous avons entrepris et réalisé avec succès.

L'utilisation d'électrodes bipolaires concentriques de dérivation permet de reconnaître avec précision substance blanche et substance grise, à la condition que l'électrode centrale, suffisamment fine et correctement affûtée, permette d'observer les activités très brèves qui constituent les trains d'impulsion partant des corps cellulaires dans les amas gris rencontrés. La figure donne un exemple des différences observées dans les tracés selon qu'on se trouve dans la substance blanche (ou le ventricule) ou bien dans une région contenant des cellules (repli cortical ou thalamus). Ce mode de repérage permet, à une fraction de millimètre près, de saisir l'entrée de l'électrode dans le thalamus, et sa sortie : passage du noyau *ventralis lateralis* à la capsule interne. Ainsi est délimitée avec précision la





Fragments de tracés enregistrés pendant la descente d'une électrode bipolaire suivant la trajectoire parasagittale indiquée sur le schéma du bas. Les nombres, *à gauche et en bas de chaque tracé,* indiquent en millimètres la distance séparant la pointe de l'électrode du bord postérieur de la commissure antérieure (C. A.) pris comme zéro. A 88 mm en arrière de C. A. : couche corticale, l'électrode centrale fine a déjà dû traverser la couche cellulaire de sorte que l'activité lente est seule enregistrée; — 75, activité rapide constituée de trains d'influx, indiquant la traversée d'un premier repli cortical; — 60, substance blanche; — 55, nouveau repli cortical; — 45 et 32, cavité ventriculaire; — 28, entrée dans le thalamus (Pulvinar); — 21, noyau *ventralis postero-lateralis* (V. P. L.). Région représentant le dos de la main; en cet endroit une légère tape (flèche) provoque un potentiel évoqué; — 20, toujours dans le V. P. L. une unité pulse au rythme du tremblement; — 19, un peu plus en avant dans le V. P. L. activités rythmiques cessant à l'arrêt du tremblement (*voir* texte);. — 14, noyau *ventralis lateralis* (zone désignée à l'élimination); — 11, capsule interne (la suppression des activités rapides s'est faite à 12).

En bas, à gauche, coupe parasagittale dans le plan de latéralité 16 mm emprunté par l'électrode, et retouchée conformément aux données électrophysiologiques.

zone à éliminer. Les activités sont enregistrées ici sur un oscillographe cathodique, mais pour les observations courantes on les reconnaît plus simplement grâce à un haut-parleur branché sur la chaîne d'amplification.

Au cours de ces explorations, nous avons eu l'occasion de parcourir une portion du relais thalamique primaire de la somesthésie (ventral postérieur, partie latérale). Chez une malade, nous avons pu observer dans ces conditions une très bonne somatotopie des activités évoquées : en un point donné, celles-ci apparaissaient lors de la seule stimulation de la face externe de la main contro-latérale; puis, à moins de 1 mm d'écart, lors de la stimulation de la pulpe de l'index, et uniquement elle.

Dans cette même région thalamique, nous avons vu apparaître au cours du tremblement et à la fréquence de celui-ci, des activités rythmiques ressemblant à des potentiels évoqués. Ces activités disparaissaient dès que la malade cessait de trembler. Ces observations étaient rendues possibles par une anesthésie très légère au viadril; celle-ci ne laissait apparaître le tremblement que pendant la courte période d'éveil qui suivait un appel du malade. Il est difficile pour l'instant de dire si ces activités thalamiques rythmiques sont évoquées par le tremblement ou en corrélation avec les facteurs qui le provoquent. Il nous semble qu'il s'agit ici d'un potentiel évoqué par l'excitation des récepteurs articulaires ou cutanés de la main du malade. Cette observation s'accorde avec celle que Cordeau et coll. (²) ont faite au niveau de l'aire somatique primaire.

(¹) G. Guiot, M. Sachs, E. Hertzog, S. Brion, J. Rougerie, J. C. Dalloz et F. Napoleone, *Neuro-Chirurgie*, 5, 1959, p. 17.

(²) J.-P. Cordeau, J. Gybels, H. Jasper et L. Poirier, *Neurology*, 10, 1960, p. 591-600.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Service de neurochirurgie du Centre médico-chirurgical, Foch, Suresnes-Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des cellules ε chez la Taupe.* Note (*) de MM. **Marc Herlant** et **Jean Klastersky**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude au microscope électronique de l'antéhypophyse chez la Taupe en lactation confirme la nature spécifique des cellules ε. Elle démontre, en outre, que les grains de sécrétion se forment bien au niveau de l'appareil de Golgi.

L'étude en microscopie électronique de l'hypophyse de lactation a déjà été abordée chez la Ratte [1], [2]. Toutefois, l'hypophyse de la Taupe se prête d'une manière bien plus favorable à une telle étude. En effet, chez les taupes qui allaitent, les cellules ε auxquelles on doit attribuer la sécrétion de la prolactine prédominent de manière massive dans la région ventrale de l'antéhypophyse et manifestent à ce moment les images classiques d'une intense activité sécrétoire [3], [4]. Ces cellules constituent donc un matériel de choix pour étudier au microscope électronique le processus de la sécrétion au niveau de l'hypophyse.

Pour pratiquer cette recherche, nous avons utilisé quatre taupes en pleine lactation. Après décapitation de l'animal, l'hypophyse a été isolée aussi rapidement que possible et des fragments de sa région ventrale ont été fixés dans l'acide osmique tamponné. Les pièces ont été incluses au méthacrylate et coupées au microtome Porter-Blum. Les coupes ont été colorées à l'acétate d'uranyle et recouvertes sur leurs deux faces d'un film de carbone. Elles ont été examinées au microscope Siemens et le grossissement direct a varié de 2 500 à 7 300. D'autre part, des coupes semi-fines provenant des mêmes blocs ont été colorées par une variante du Cleveland-Wolfe et examinées au microscope optique.

Grâce à cette manière de procéder, le repérage des cellules ε devient très aisé. Le microscope optique révèle en effet dans ces prélèvements, une prédominance de gros éléments partiellement dégranulés dont les granulations siègent uniquement à la périphérie de la cellule et sont érythrosinophiles. Ils se distinguent des cellules α dont les granulations sont orangeophiles et très abondantes. En confrontant cette image avec celle qu'on observe à faible grossissement au microscope électronique, on retrouve sans peine ces deux catégories d'éléments. Les cellules α ont une forme arrondie, elles apparaissent bourrées de granulations dont la condensation est si dense qu'elle ne permet pas de distinguer nettement le réticulum endoplasmique. L'appareil de Golgi est de plus, réduit et se limite à la présence de quelques vacuoles et quelques sacs membraneux. Les cellules ε offrent une morphologie bien distincte. Leurs noyaux sont fortement indentés et contiennent un nucléole très apparent. Leurs granulations sont beaucoup plus dispersées et de taille nettement plus réduite que celle des

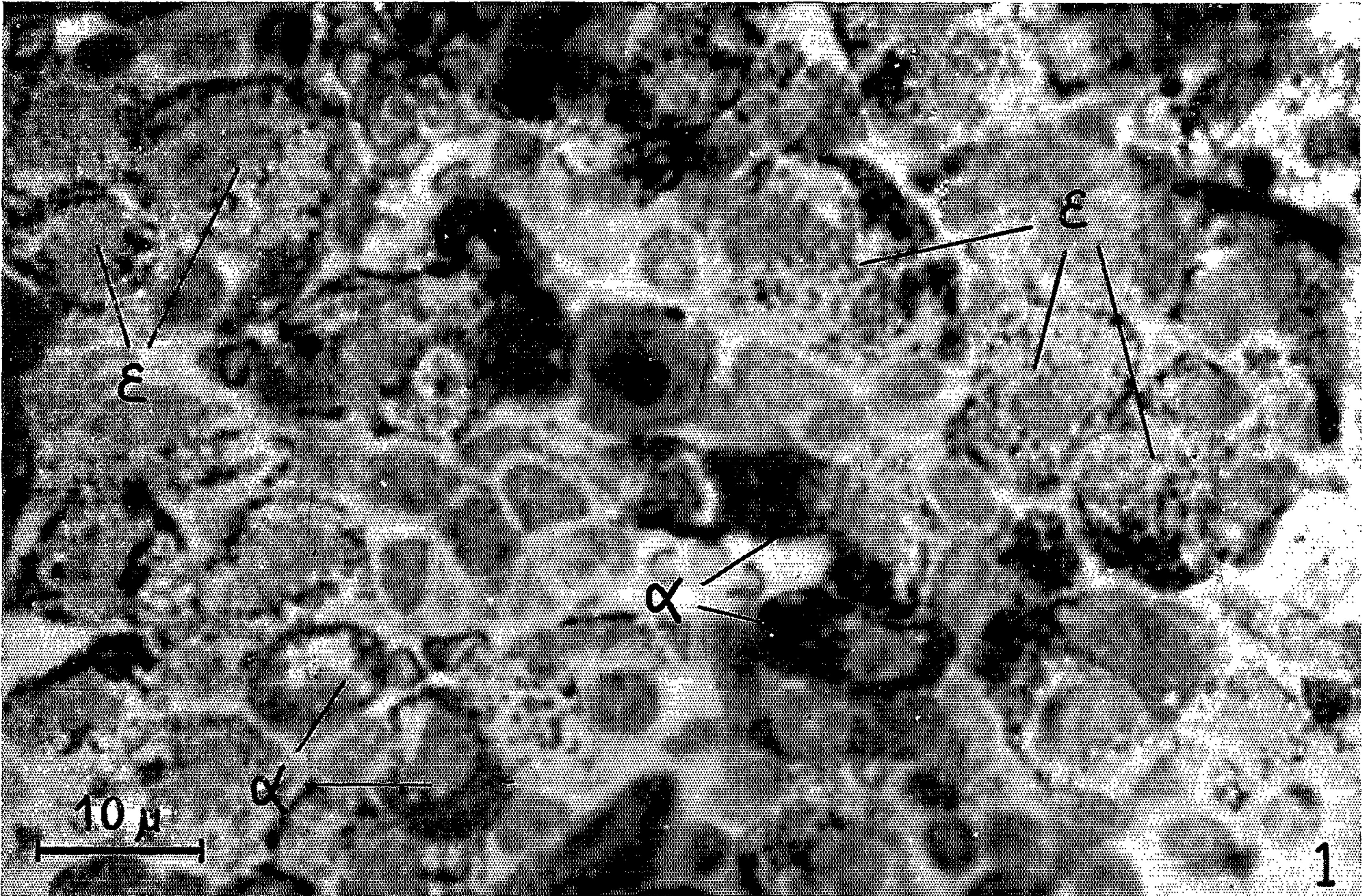
cellules α, le diamètre moyen des granulations α est de 170 mμ et celui des granulations ε de 85 mμ. Dans les cellules ε, les granulations se disposent en file le long de la membrane cellulaire et ne se condensent qu'à l'un des pôles de la cellule. Ces éléments se caractérisent en outre par le développement de leur réticulum interne qui forme des séries parallèles de doubles membranes auxquelles sont accolés des grains de Palade en particulière abondance. D'autre part, la zone golgienne est beaucoup plus étendue qu'au niveau des cellules α mais à ce grossissement, on y constate surtout la présence de grandes vacuoles.

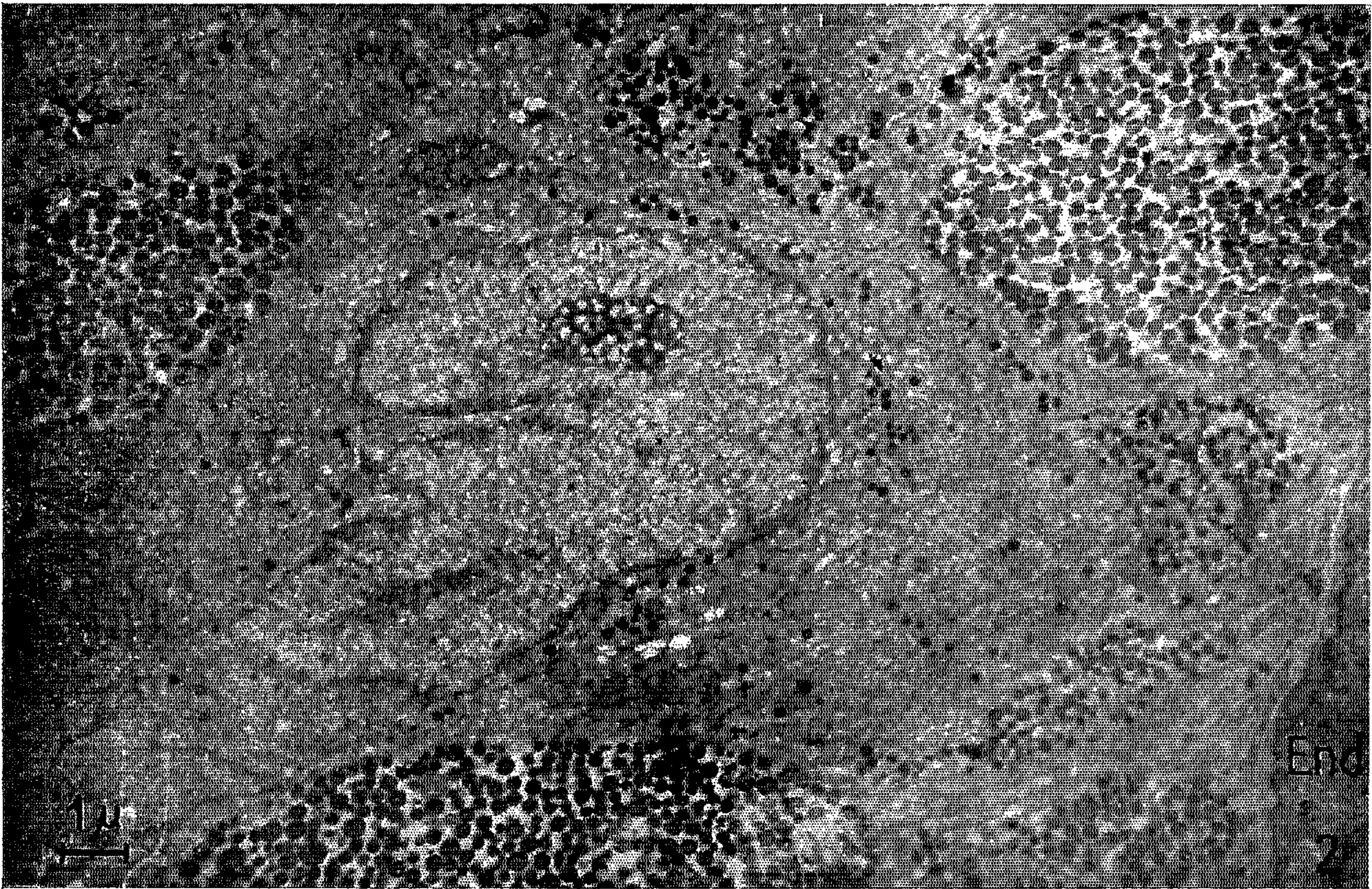
A un grossissement plus élevé, la structure des organites cellulaires se précise et les distinctions entre cellules α et cellules ε s'accusent. Alors que dans les cellules α, les lamelles du réticulum interne sont rares et mal visibles et que les ribosomes semblent éparpillés entre les granulations dans les cellules ε, ces mêmes lamelles bordent des sacs ergastoplasmiques bien délimités qui se dilatent fréquemment pour former des espaces lacunaires, les ribosomes très abondants, sont tantôt accolés à la face externe des sacs ergastoplasmiques, tantôt assemblés en rosettes dans les espaces interstitiels. L'étude de l'appareil de Golgi dans les cellules ε se révèle particulièrement instructive car elle confirme entièrement la thèse défendue par Farquhar et Wellings (5) suivant laquelle cet organite prend une part active à l'élaboration des granulations hypophysaires. Dans ces cellules, l'appareil de Golgi occupe une fraction importante du cytoplasme, il offre une disposition tantôt semi-lunaire, tantôt circulaire qui est attribuable à une condensation particulièrement élevée de sacs golgiens aplatis disposés en lames parallèles. Par endroits, les sacs s'écartent les uns des autres pour donner naissance à des vacuoles qui sont souvent de grande taille. D'autre part, vacuoles et sacs golgiens sont entourés d'une nuée très dense de petites vésicules dont en certains points on suit aisément la genèse à partir de ces mêmes sacs, à leurs extrémités en effet, ils prennent un aspect moniliforme et se fragmentent en vésicules. C'est dans cette région de la cellule qu'apparaissent les grains de sécrétion. A première vue, ces grains semblent se constituer par accumulation de matériel dense au sein d'une vacuole golgienne et l'on aperçoit dans la zone de Golgi de nombreux

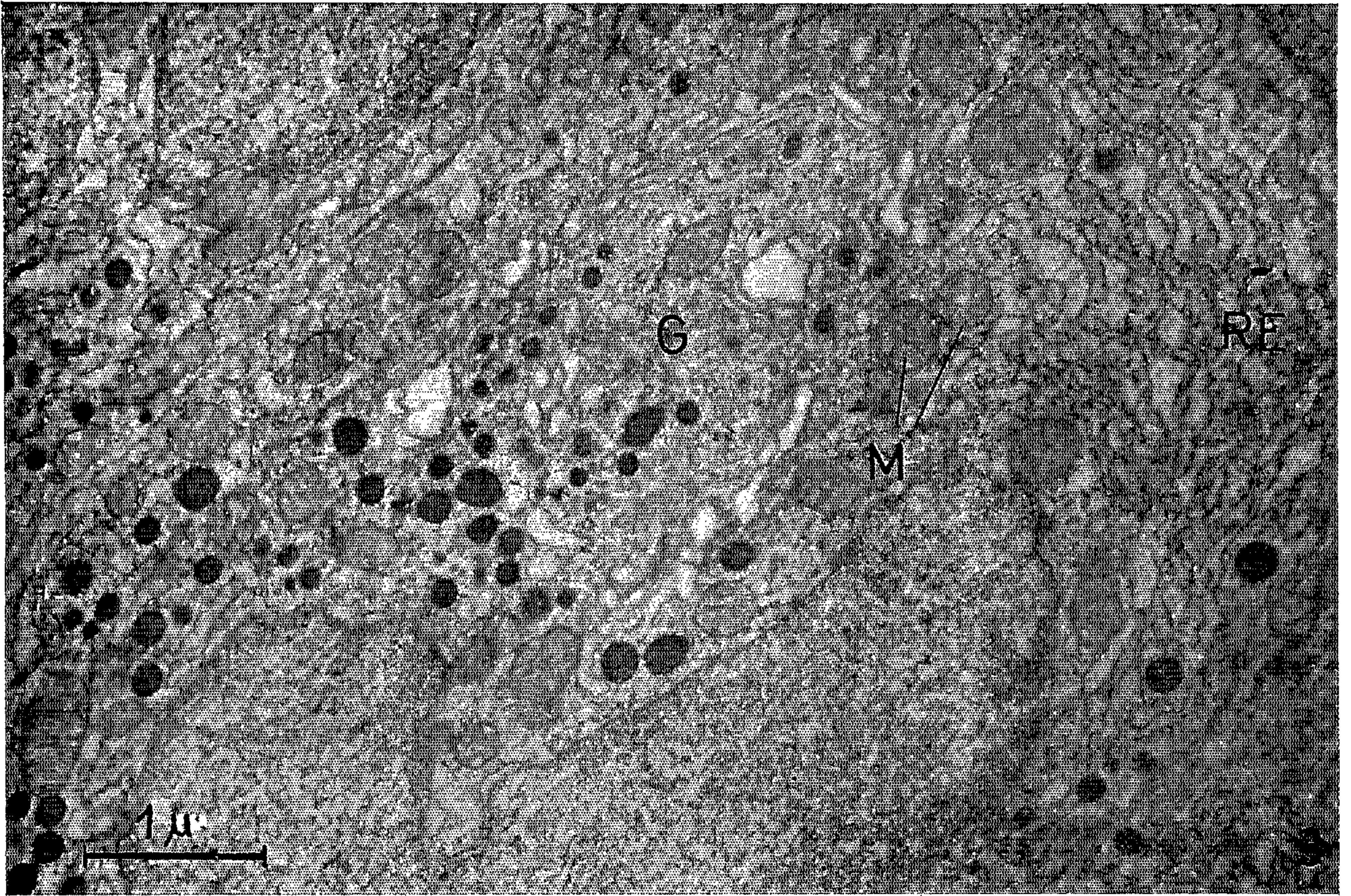
EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I. — Coupe semi-fine colorée suivant la technique tétrachrome et examinée en microscopie optique. On aperçoit de nombreuses cellules ε caractérisées par un liséré périphérique de granulations et qui se distinguent des cellules α dont le cytoplasme est encombré de granulations.

Planche II. — Cellule ε entourée de trois cellules α (Gr. direct × 2 500). On distingue le noyau indenté de la cellule ε, son gros nucléole. Les granulations sont très dispersées et uniquement condensées au voisinage d'une cellule endothéliale. Réticulum endoplasmique bien développé. L'appareil de Golgi hypertrophié apparaît sous la forme de vacuoles.


ε
ε
α
α
10 μ
1


End
1μ
2


G
M
RE
1 µ

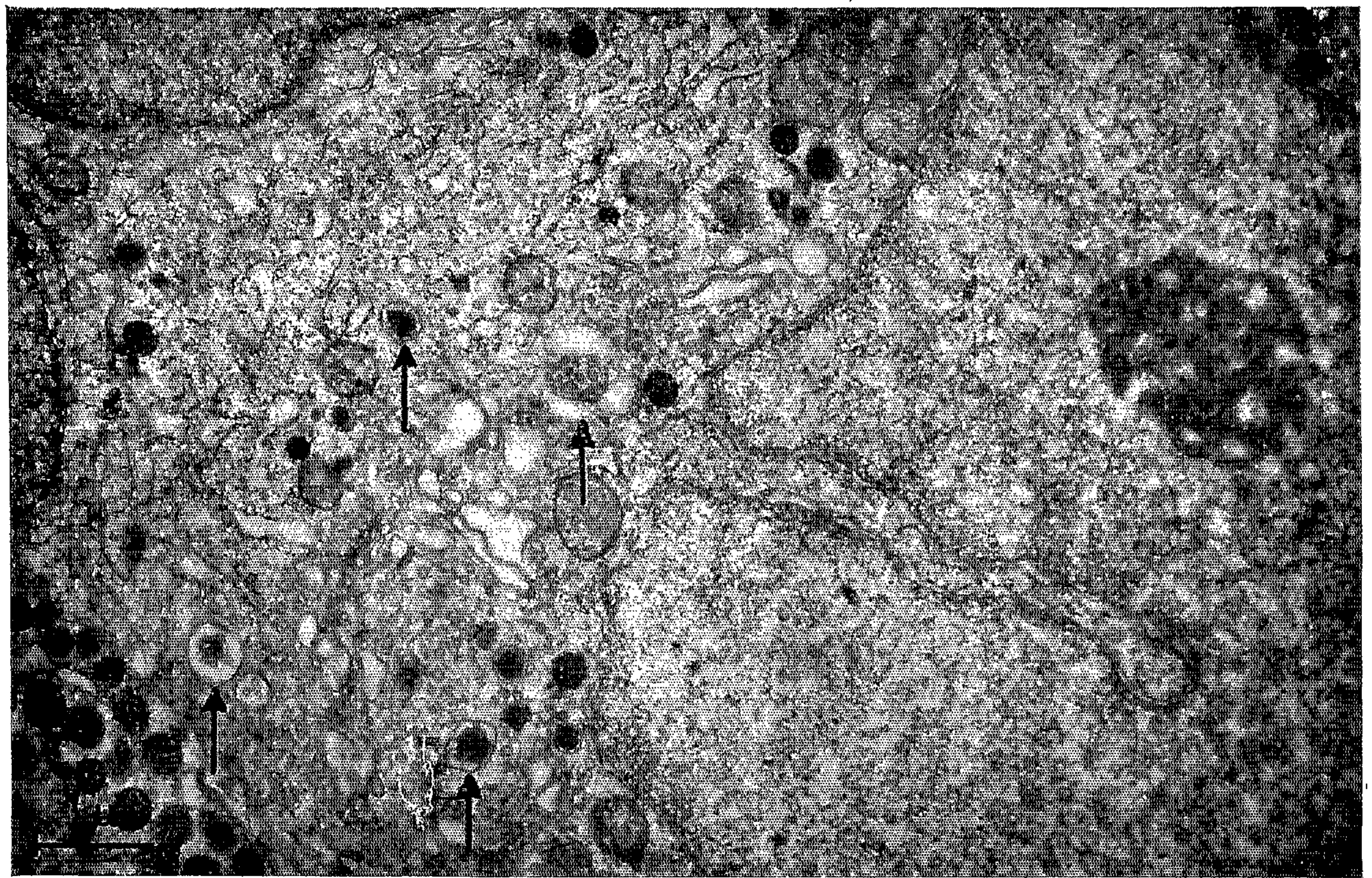


Planche III. — Cellule ε (Gr. direct × 7 300). Réticulum endoplasmique en vagues parallèles avec formation de lacunes entre les lamelles. Appareil de Golgi très développé avec sacs aplatis, vacuoles et microvésicules. On voit apparaître dans cette région les grains de sécrétion. Certains d'entre eux sont entourés d'une membrane.

Planche IV. — Même grossissement. Genèse des grains de sécrétion dans la zone golgienne. On observe l'englobement d'amas de vésicules dans des vacuoles et leur fonte ultérieure en une masse dense.

grains encore entourés d'une membrane. Mais un examen plus attentif montre un processus d'élaboration plus complexe : des vacuoles enclosent un amas de vésicules et forment autour d'elles une membrane continue, puis à un stade ultérieur, les vésicules s'agglomèrent progressivement en une masse dense qui se transforme en grains de sécrétion. Les grains mûrs semblent perdre leur membrane d'enveloppe; elle redevient cependant apparente au moment de l'excrétion. En effet, parmi les grains qui s'accolent à la membrane cellulaire, on en distingue qui siègent manifestement dans des vacuoles et fréquemment au sein de ces vacuoles, les grains se réduisent de volume et deviennent moins denses, on observe en outre la présence de vacuoles vides le long de la membrane cellulaire comme si elles s'étaient vidées à ce niveau de leur contenu.

On peut donc conclure de cette étude que la microscopie électronique a confirmé la nature spécifique des cellules ε et leur grande activité sécrétoire au cours de la lactation chez la Taupe. Cette étude confirme, en outre, que c'est bien au niveau de l'appareil de Golgi des cellules ε que s'édifient leurs grains de sécrétion.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) C. E. Hedinger et M. G. Farquhar, *Schweiz. Zschr. allg. Path.*, 20, 1957, p. 766.
(2) W. C. Hymer, W. H. Mc Shan et R. G. Christiansen, *Endocrinol.*, 69, 1961, p. 81.
(3) M. Herlant, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1033.
(4) M. Herlant, *C. R. Ass. Anat.*, 107, 1960, p. 347.
(5) M. G. Farquhar et S. R. Wellings, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 312.

(*Laboratoire d'Histologie* et *Laboratoire de Microscopie électronique, Université libre de Bruxelles.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Sur le déplacement chimique des raies de résonance magnétique nucléaire des protons des hétérocycles aromatiques d'intérêt biochimique.* Note (*) de MM. **Alain Veillard** et **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

La résonance magnétique nucléaire offre un moyen à peu près unique pour atteindre les valeurs des charges électriques portées par les différents carbones des hétérocycles aromatiques. En effet, le déplacement chimique τ pour les protons de tels hétérocycles dépend principalement de deux effets : *a.* effet dû au courant interne dans le cycle $\tau_1 = H/H_0$ (H_0, champ appliqué; H, champ secondaire induit à l'emplacement du proton) [1] et *b.* effet dû à la charge q en électrons π du carbone auquel est lié le proton et supposé proportionnel à cette charge $\tau_2 = aq$ [2]. La quantité $\tau_{exp} + H/H_0$ doit donc être proportionnelle à la charge q.

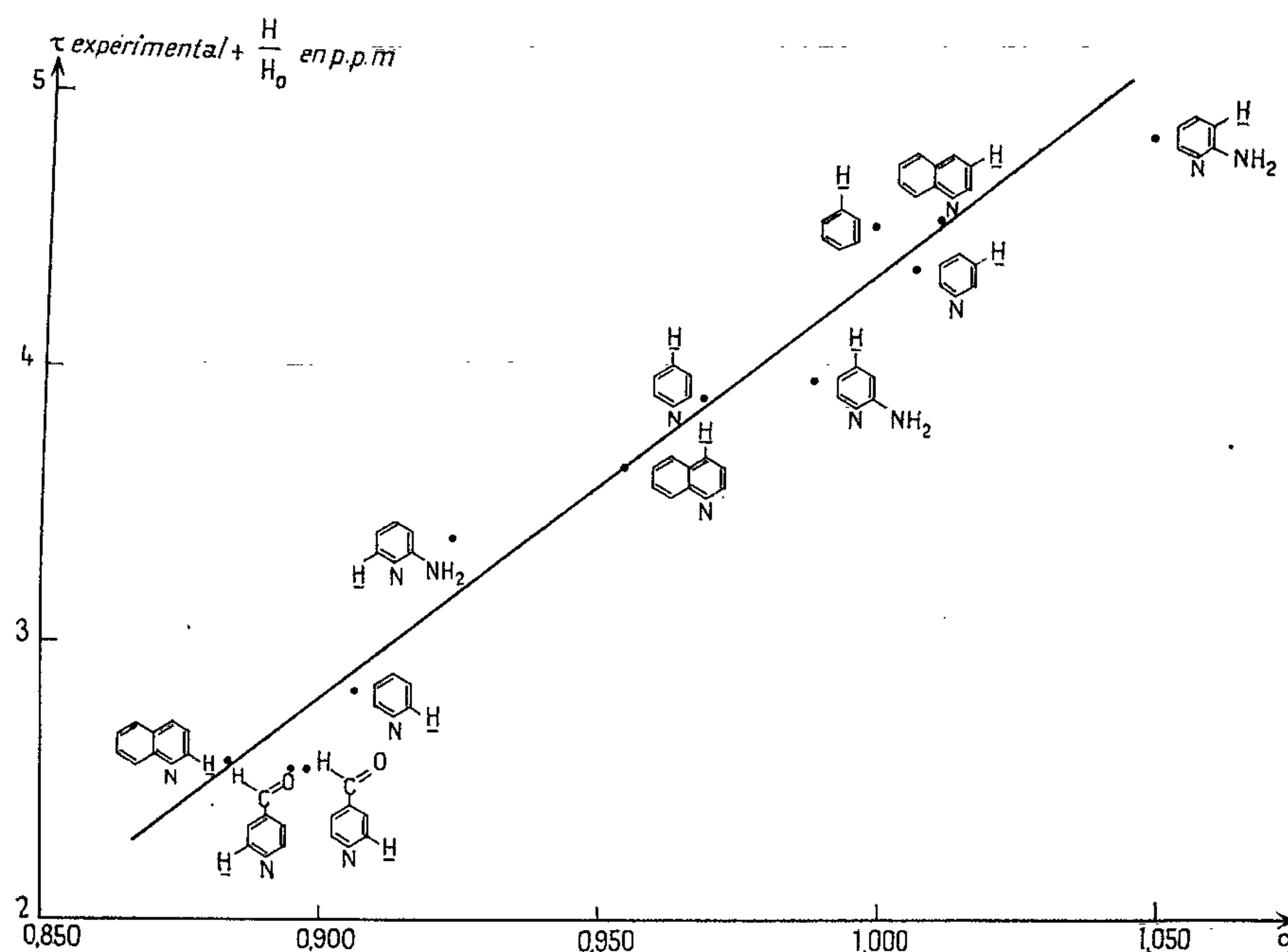


Fig. 1.

Nous nous sommes proposés d'utiliser le procédé pour la vérification des calculs sur la distribution des charges électriques dans les bases hétérocycliques d'intérêt biochimique. Le présent travail présente des résultats préliminaires obtenus pour la purine, l'adénine, la 2.6-diaminopurine, l'indole et quelques bases plus simples.

L'effet dû au champ secondaire induit, H/H_0, a été évalué par la méthode des orbitales moléculaires d'après un calcul de perturbation proposé par

Mac Weeny ([3]), en adoptant pour valeur de l'intégrale d'échange carbone-carbone $\beta = -36{,}5$ kcal/mole ([4]). Les charges q sont celles obtenues récemment par la méthode des orbitales moléculaires self-consistantes ([5]).

Les déplacements chimiques expérimentaux sont groupés en deux séries correspondant, l'une ([6]) au liquide pur, l'autre ([7]) aux résultats de différents auteurs pour des composés en solution (la concentration restant généralement voisine de 5 %).

Les résultats sont présentés sur les figures 1 et 2. Ils suggèrent les commentaires essentiels suivants :

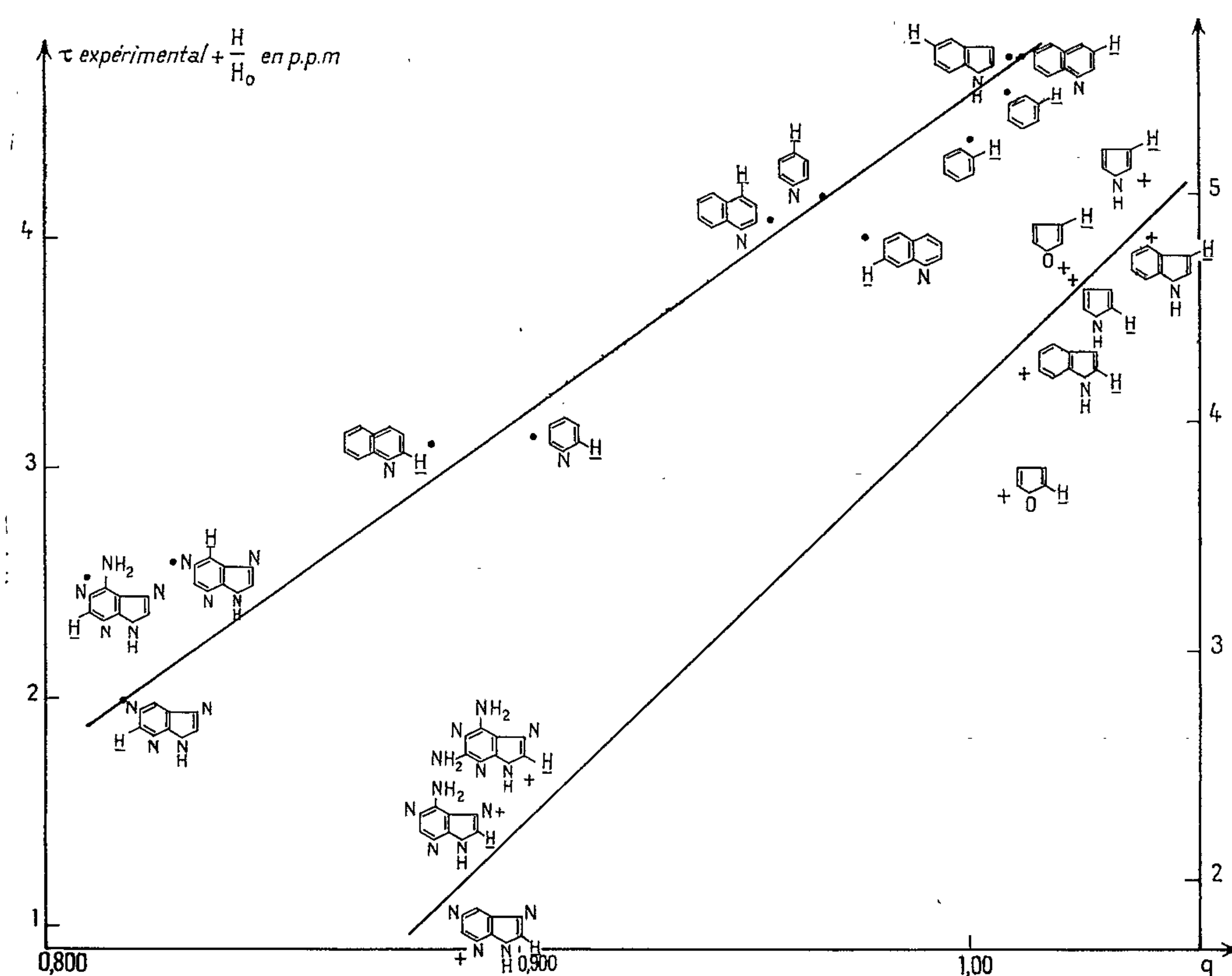


Fig. 2.
L'échelle de gauche correspond aux protons des cycles hexagonaux, celle de droite aux protons des cycles pentagonaux.

1° La proportionnalité entre le déplacement chimique et la charge paraît excellente dans une série homogène (pyridine et quinoléine de la figure 1).

2° Les protons des cycles hexagonaux et pentagonaux semblent se placer sur deux droites distinctes de pentes différentes [15 parties par million par électron pour les premiers, en bon accord avec le résultat de 13,4 parties par million par électron de Mac Lean et Mackor ([8]) et 20 parties par million par électron pour les seconds]. D'après la figure 2 la différence des déplace-

ments chimiques pour deux protons portés par des carbones de charge unitaire sur des cycles hexagonal et pentagonal serait de 0,50 parties par million à rapprocher de la différence pour les protons oléfiniques du cyclohexadiène et du cyclopentadiène 0,64 parties par million (7).

Une description plus complète de ces résultats sera donnée dans une publication séparée (9).

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) *Voir* par exemple : J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mac Graw Hill, 1959, p. 180.

(2) G. Fraenkel, R. Carter, A. Mac Lachlan et J. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5846.

(3) R. Mac Weeny, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 311.

(4) R. S. Mulliken et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1271.

(5) A. Veillard et B. Pullman, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2277.

(6) M. Freymann, R. Freymann et D. Libermann, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2185; M. Freymann, R. Freymann et C. Geissner-Prettre, *Bulletin Ampère*, 9e année, 1960, p. 506.

(7) Communication personnelle de M. Tiers; J. A. Elvidge et L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 859; T. Schaeffer et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1224; L. Cohen, J. Daly, H. Kny et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2184; C. D. Jardetzky et O. Jardetzky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 222.

(8) C. Mac Lean et E. L. Mackor, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 2208.

(9) Ce travail a été effectué en exécution de la convention de Recherche no 61-FR-134 de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

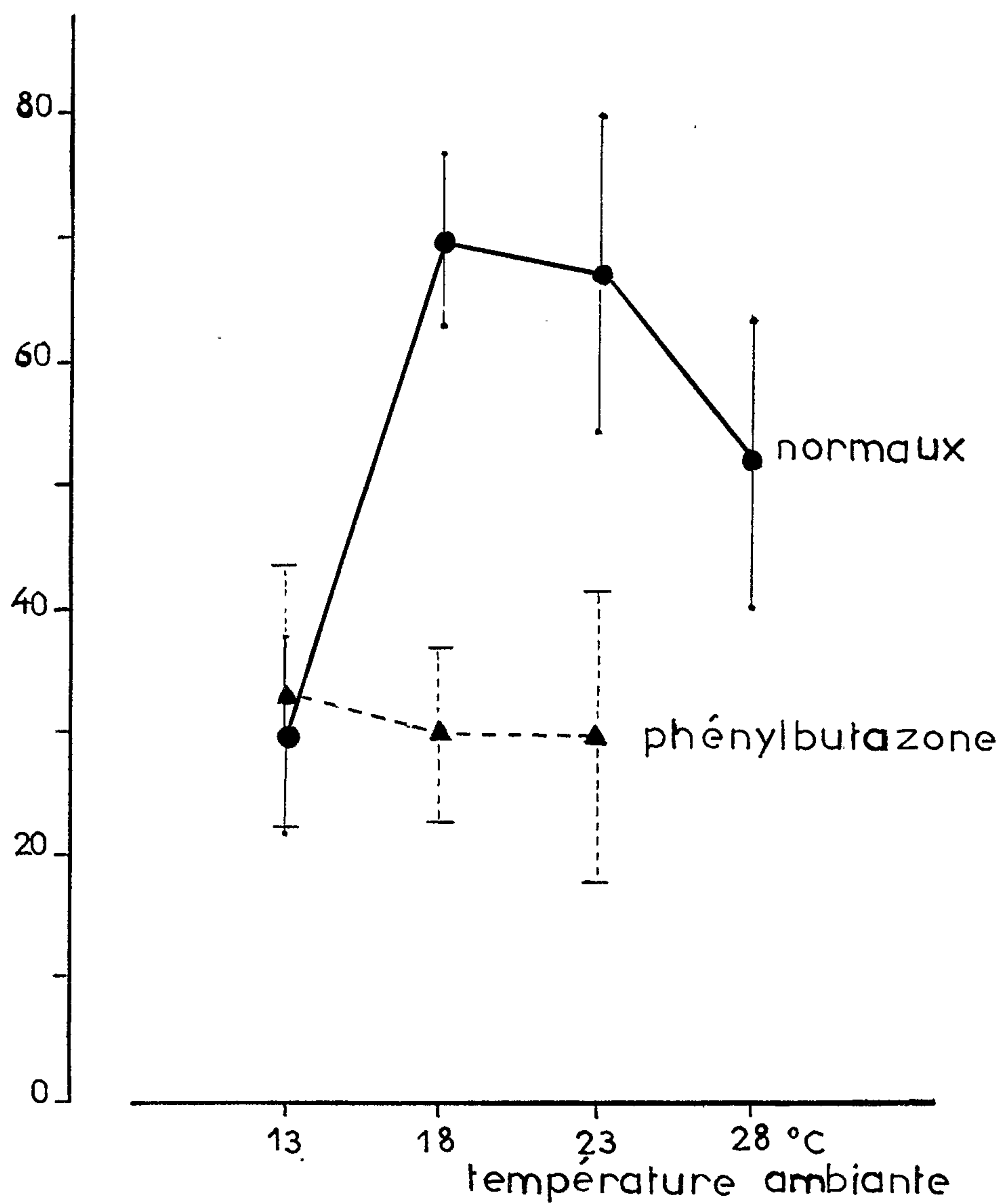
PHARMACODYNAMIE. — *Influence de la température ambiante sur l'inflammation de la patte du Rat et sur l'effet anti-inflammatoire de la phénylbutazone.* Note de MM. **Yves Cohen** et **Paul Got**, présentée par M. René Fabre.

A la température ambiante de 13°C, l'œdème topique provoqué par injection d'une suspension de kaolin dans la patte du Rat est nettement moins important qu'à 18, 23 ou 28°C et n'est pas empêché par la phénylbutazone qui paraît ainsi perdre ses propriétés anti-inflammatoires.

L'importance de la température ambiante sur le développement de l'inflammation a, de tout temps, été soupçonnée [Garcet ([1])], mais elle ne semble pas avoir fait l'objet d'études systématiques. Dans le cadre de l'analyse du mécanisme d'action des substances inflammatoires et de leurs antagonistes [Cohen et Boismare ([2])], nous avons été amené à étudier, en fonction de la température ambiante, la réaction inflammatoire de la patte postérieure du Rat, consécutive à l'injection locale d'une suspension de kaolin, chez l'animal normal et chez l'animal préalablement soumis à l'administration de phénylbutazone.

Technique. — Des lots homogènes de rats mâles, pesant de 110 à 140 g, sont placés 2 h avant et pendant l'expérience dans un local dont la température est de 13, 18, 23 ou 28°C suivant la série d'expériences. Un premier lot d'animaux reçoit, dans les loges aponévrotiques de la patte postérieure, une injection de 0,1 ml d'une suspension aqueuse stérile de kaolin à 10 %. Un deuxième lot de rats reçoit, une demi-heure avant l'administration locale de kaolin, une injection intrapéritonéale de phénylbutazone en solution dans un mélange à parties égales d'eau distillée et de triéthylène-glycol [Domenjoz ([3])], à la dose de 100 mg par kilogramme de poids corporel et sous un volume de 0,05 ml. Le volume de la patte est mesuré à l'aide du pléthysmographe de Chevillard ([4]) avant puis toutes les heures jusqu'à la 7e heure après l'injection du kaolin. Les animaux, sacrifiés en fin d'expérience, ne sont donc pas réutilisés. Les expériences sont répétées jusqu'à atteindre un nombre d'animaux suffisant pour obtenir des résultats significatifs. L'augmentation du volume de la patte est exprimé en pour-cent du volume initial ([2]).

Résultats. — 1° *Influence de la température ambiante sur le développement de l'œdème topique chez le Rat normal.* — L'injection de kaolin détermine une augmentation du volume de la patte du Rat, qui évolue dans le temps et qui est maximale à la 5e heure : 30 ± 8 % à 13°C (54 animaux), 70 ± 7 % à 18°C (53 animaux), 65 ± 13 % à 23°C (63 animaux) et 55 ± 12 % à 28°C (9 animaux). La figure 1 met en relief la dépendance du développement de l'œdème vis-à-vis de la température ambiante.



Effet de la température ambiante sur l'œdème au kaolin de la patte du Rat normal (traits pleins) et du Rat soumis à la phénylbutazone (tirets). L'œdème est exprimé par le pourcentage de l'augmentation de volume, à la 5e heure après injection de kaolin, par rapport au volume initial de la patte.

2° *Influence de la température ambiante sur le développement de l'œdème topique chez le Rat soumis à la phénylbutazone.* — L'œdème se développe pendant la première heure puis demeure pratiquement stationnaire jusqu'à la fin de l'expérience. L'augmentation du volume de la patte est,

à la 5e heure, de 33 ± 10 % à 13°C (24 animaux), de 30 ± 7 % à 18°C (24 animaux), de 30 ± 12 % à 23°C (25 animaux). Suivant la température ambiante, la phénylbutazone paraît s'opposer ou non au processus inflammatoire étudié, puisque à 13°C la réduction de l'œdème est nulle tandis qu'elle est de 57 % à 18°C et de 54 % à 23°C (*fig.* 1).

DISCUSSION. — Ces résultats soulignent l'influence de la température ambiante sur l'œdème au kaolin et apportent la preuve que l'estimation des effets d'une substance pharmacologiquement active dépend directement des conditions expérimentales et singulièrement de la température ambiante [Quevauviller et Binet ([5])] même chez l'homéotherme.

CONCLUSION. — Le développement de l'œdème topique au kaolin de la patte postérieure du Rat est directement influencé par la température ambiante. De ce fait, la phénylbutazone, anti-inflammatoire à 23 et à 18°C, ne manifeste plus ses propriétés à 13°C.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) S. GARCET, *Thérapie*, 13, 1958, p. 549.
(2) Y. COHEN et F. BOISMARE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 216.
(3) R. DOMENJOZ, *Actualités pharmacologiques*, Masson, Paris, 7, 1954, p. 73.
(4) L. CHEVILLARD, *Revue du rhumatisme*, 19, 1952, p. 1051.
(5) A. QUEVAUVILLER et P. BINET, *Produits Pharm.*, 15, 1960, p. 3.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie,*
École Nationale de Médecine et de Pharmacie, Rouen.)

MICROBIOLOGIE. — *Étude immunochimique de la protéine M de* Streptococcus pyogenes *du type* 24. Note (*) de M. **Philippe Cayeux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les premiers résultats d'une étude immunochimique de la protéine M de *Streptococcus pyogenes* du type 24 montrent la complexité antigénique de cette protéine.

Lancefield a montré en 1928 ([1]) qu'en traitant des streptocoques du groupe A par l'acide chlorhydrique à 100° on en extrait une protéine d'un type spécial, l'antigène M, qui précipite les sérums spécifiques de type.

Dans ce travail nous exposons les premiers résultats d'une étude immunochimique de l'antigène M du type 24.

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé au cours de ce travail les souches suivantes de streptocoques du groupe A de type 24 inscrits à notre collection : 18 t. 24, 51 t. 24, 259 t. 24, 368 t. 24. La première avait été préalablement rendue très virulente par de nombreux passages sur souris blanches.

Nous avons préparé sur lapin, 12 sérums, en les hyperimmunisant avec des streptocoques de la souche 18 t. 24. Trois de ces sérums ont été mélangés pour constituer un pool.

Les sérums donnent une précipitation spécifique du type à la suite d'absorptions successives par des streptocoques de types hétérologues.

Les diffusions en gélose ont été faites suivant la méthode de Oudin, avec la technique d'Ouchternoly, les immunoélectrophorèses par la méthode de Grabar et Williams ([2]), les dosages des protéines ont été faits par la réaction de Folin et Ciocalteu.

Résultats. — *Hétérogénéité antigénique de la protéine M du type* 24. — Si l'on dose l'azote des précipités obtenus en mélangeant une quantité constante de sérum 24 et des quantités croissantes d'extraits acides (faits selon la méthode de Lancefield) de streptocoques du type 24, on obtient une courbe (*fig.* 1) qui, après un maximum net, redescend lentement et très irrégulièrement sans atteindre 0 malgré un grand excès d'antigène. L'épreuve de précipitation interfaciale (« ring test ») pratiquée sur les surnageants de la partie descendante de la courbe montre qu'ils contiennent non seulement un excès d'antigène mais aussi une quantité notable d'anticorps.

Ces résultats sont caractéristiques d'un système précipitant complexe comportant plusieurs couples antigène-anticorps distincts.

La double diffusion en gélose des sérums 24 et d'extraits acides de différentes souches du même type montre que, parmi nos sérums 24, les uns donnent deux traits de précipitation, les autres un seul trait (*fig.* 2).

Les immunoélectrophorèses de ces mêmes extraits en présence de certains sérums 24 montrent qu'il existe en réalité trois fractions antigéniques : deux d'entre elles ont une migration très faible, la troisième migre nettement vers le pôle positif.

Fractionnement chimique des extraits. — Nous avons adopté pour séparer et purifier partiellement les constituants antigéniques, la méthode suivante :

Les bactéries de 16 l de cultures sont centrifugées, lavées, puis reprises dans 40 ml de HCl N/5. Elles sont alors placées dans un bain-marie à 100° pendant 15 mn. Après refroidissement les germes sont centrifugés et le

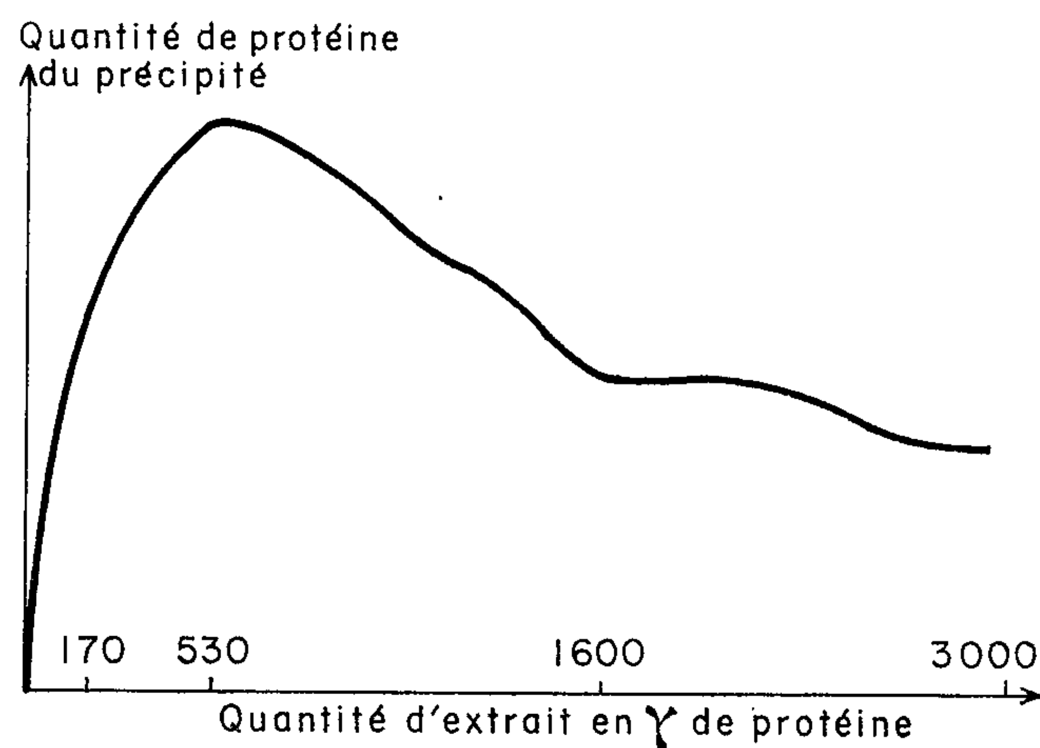


Fig. 1.

surnageant est amené à pH 3,2 par la lessive de soude pure. Le mélange est alors laissé trois jours à + 4°, puis centrifugé. Le précipité qui apparaît est repris par du tampon véronal à pH 8,2 et constitue la fraction A. On ajoute au surnageant 5 % d'alcool à 96°. Après 48 h un précipité apparaît, qui est éliminé. Le surnageant constitue la fraction B.

Étude immunochimique des deux fractions. — Les diffusions en gélose montrent que les fractions A et B constituent chacune un antigène différent contenu dans l'extrait de Lancefield. Cependant, jusqu'à maintenant nous n'avons pas réussi à débarrasser la fraction B d'une trace d'impureté porteuse du motif antigénique A.

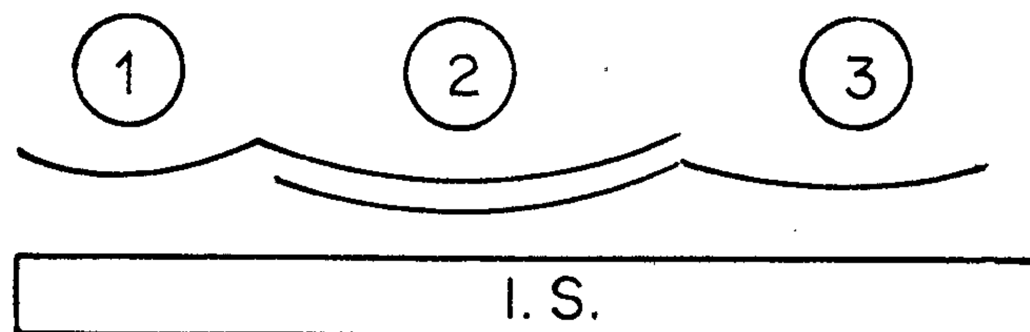


Fig. 2.

Diffusion en gélose :

IS, sérum 24; 1, fraction A; 2, extrait de Lancefield du type 24; 3, fraction B.

Au point de vue chimique, les deux fractions semblent toutes deux être de nature protéique. Elles sont précipitables par le sulfate d'ammonium à 60 % de saturation et sensibles à la trypsine.

DISCUSSION. — Des résultats qui précèdent on peut conclure que l'antigène précipitant du type 24 du Streptocoque du groupe A, tel qu'il se trouve dans l'extrait de Lancefield, est certainement constitué de plusieurs fractions antigéniques. On ne peut, pour le moment, préjuger de l'état dans lequel l'antigène M se trouve dans la bactérie intacte. Mais certains points prêtent à discussion et demandent une étude plus approfondie :

La discordance entre les résultats des diffusions en gélose qui montrent deux traits et les immunoélectrophorèses qui en montrent trois n'est pas étonnante. Cela tient probablement à la moins grande sensibilité de la première méthode dans laquelle deux des traits de précipitation peuvent être confondus.

Nous avons vu que tous les sérums ne contiennent pas tous les anticorps contre les différentes fractions. Certains ne donnent qu'un trait de précipitation.

Nous avons constaté par ailleurs que certains sérums de type 24 sans pouvoir précipitant ont néanmoins un pouvoir protecteur chez la Souris (3).

Nous poursuivons actuellement les essais de purification plus poussée de nos fractions, ce qui nous permettra, par des absorptions des sérums 24 avec chacune de ces fractions, d'étudier le rôle de chacun des anticorps correspondants dans la précipitation et la séroprotection.

Enfin plusieurs travaux ont déjà montré que l'antigène précipitant de certains types de streptocoques A était immunologiquement complexe (4), (5), (6).

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) R. C. LANCEFIELD, *J. Exp. Med.*, 47, 1928, p. 91-103, 469-480 et 481-491.
(2) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, *Bioch. Bioph. Acta*, 17, 1955, p. 67-74.
(3) R. WAHL et P. CAYEUX, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1150.
(4) R. C. LANCEFIELD, *J. Exp. Med.*, 106, 1957, p. 525-544.
(5) G. G. WILEY et A. T. WILSON, *J. Exp. Med.*, 113, 1961, p. 451.
(6) R. WAHL, P. CAYEUX et E. DERLOT, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 654-663.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Comparaison du mode d'action, sur le virus de la Mosaïque du Tabac, des inhibiteurs de virus récemment mis en évidence chez la Moule* (Mytilus edulis *var.* galloprovincialis) *et l'Huître portugaise* (Crassostrea angulata). Note (*) de M. **Pierre Limasset**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des essais réalisés, à l'aide du Tabac hypersensible *Xanthi n. c.*, par la technique des disques flottants, ont permis de confirmer que les extraits de Moule se comportent comme inhibiteurs de multiplication, tandis que ceux de l'Huître sont uniquement des inhibiteurs d'installation.

Certains résultats relatés dans une Note antérieure ([1]) nous avaient conduit à supposer que les extraits d'Huître portugaise se comportaient exclusivement comme inhibiteurs d'installation, tandis que ceux de la Moule, appliqués après l'inoculation, inhibaient la multiplication du virus déjà installé. De nouveaux résultats expérimentaux sont venus appuyer cette hypothèse.

Des feuilles de Tabac *Xanthi n. c.*, variété hypersensible au virus de la Mosaïque du Tabac, étaient inoculées au carborundum, sur toute leur surface, avec une préparation de ce virus. On prélevait ensuite, soit immédiatement (temps ε), soit au bout de 30 mn, 1, 2, 3 ou 4 h, suivant les lots, quatre disques foliaires d'égale surface de chaque côté de la nervure médiane. Pour chaque feuille inoculée, les quatre disques prélevés sur une moitié étaient mis à flotter, épiderme supérieur placé en bas, dans une boîte de Petri, à la surface d'un liquide obtenu en mélangeant 1 vol de solution de Knop au 1/5 et, suivant les cas, 1 vol d'extrait brut de Moule ou d'Huître. Les quatre disques prélevés sur l'autre moitié étaient disposés à la surface d'une solution de Knop au 1/10 et servaient de témoins. A chaque temps de prélèvement correspondaient six feuilles, soit 24 disques traités par l'inhibiteur et 24 témoins. Le tableau ci-dessous indique le nombre moyen de lésions par disque, compté au quatrième jour (*t*, disques soumis à l'inhibiteur; T, disques témoins).

Temps de prélèvement...	ε(*).		30 mn.		1 h.		2 h.		3 h.		4 h.	
	t.	T.	*t.*	T.	*t.*	T.	*t.*	T.	*t.*	T.	*t.*	T.
Moule........	15,9	15,6	14,8	14,3	15,3	15,2	13,9	13,4	14,4	13,7	13,2	13,1
Huître........	12,7	11,6	12,8	12,8	13,3	13,5	12,0	15,2	13,2	13,7	14,1	13,5

(*) Le temps ε représente les quelques secondes nécessaires au prélèvement des disques après l'inoculation.

Les boîtes étaient placées en lumière continue à 15 cm de tubes fluorescents. Dans aucun lot *t* n'est significativement différent de T. L'action de l'inhibiteur succédant à l'inoculation, même au temps ε, aucune inhibition d'installation ne pouvait, bien entendu, être mise en évidence.

Les lésions des disques flottant sur le liquide additionné d'extrait de Moule avaient, dans tous les lots, l'aspect d'un point foncé de la grosseur d'une tête d'épingle, tandis que celles des témoins présentaient un point central entouré d'une auréole plus claire. L'extrait de Moule semblait donc avoir freiné la multiplication du virus bien que l'installation eût été identique à celle des disques témoins. Par contre, l'extrait d'Huître ne freinait nullement l'expansion des lésions locales.

Un nouvel essai a été réalisé ensuite avec des temps de prélèvement étagés de 0 à 72 h. Le temps 0 était obtenu en inoculant les feuilles avec un mélange, à parties égales, d'inhibiteur et d'extrait brut, le prélèvement des disques étant réalisé aussitôt après. Pour les autres temps on opérait comme ci-dessus. En outre, le liquide contenu dans les boîtes de Petri était additionné de mouillant tween à 4 ‰, des essais préalables ayant montré que ce dernier n'est pas inhibiteur. L'absence d'inhibition, avec les extraits d'Huître, après l'inoculation, ayant été confirmée, nous donnons ci-dessous uniquement les nombres moyens de lésions par disque en présence d'extrait de Moule (*t*) et sur milieu de Knop au 1/10 (T). Chaque lot comprenait 30 disques éprouvés et 30 témoins.

Temps de prélèvement...	0.	ε.	30 mn.	4 h.	6 h.	24 h.	48 h.	72 h.
t....................	0	0	0	0	0	0	10,9	13,33
T....................	5,76	5,73	6,96	7,13	7,73	12,83	12,2	14,16
Inhibition (%)........	100	100	100	100	100	100	10,7	5,7 (*)

(*) Non significatif.

Dans ce deuxième essai, la formation des lésions a été complètement empêchée jusqu'au temps 24 h, c'est-à-dire bien après l'installation du virus. L'inhibition de multiplication, intervenant à un stade tardif, a donc été assez puissante pour prévenir le processus nécrogène. Au temps 48 h l'inhibition 10,7 % est significative au seuil 0,05. Les lésions formées dans ce lot, en présence d'inhibiteur, ne différaient pas de celles des disques témoins; le point central était entouré d'une auréole claire de dimension analogue. Le processus nécrogène n'était donc pas arrêté lorsqu'il avait pu s'amorcer. Au temps 72 h la plupart des lésions étaient déjà formées, *in situ*, lors du prélèvement des disques et croissaient de façon identique en présence ou en l'absence d'inhibiteurs. Il semble donc qu'au-delà d'un certain stade le processus d'inhibition de multiplication n'est plus efficace.

On remarquera d'ailleurs, en comparant les chiffres des témoins, l'action inhibitrice propre du flottage sur milieu de Knop. Celle-ci est d'autant plus accentuée que le prélèvement est précoce. Les disques subissant ce traitement sont certes soumis à des conditions anormales, tant au point de vue de la nutrition que des échanges gazeux et même de l'éclairement qui était continu. Une rectification convenable de la technique permettra peut-être de diminuer cet effet.

On a cherché à savoir si la différence de comportement des disques traités à l'extrait de Moule, dans les deux essais, était uniquement imputable à l'utilisation du mouillant dans le deuxième. A cet effet un troisième essai fut réalisé avec deux temps de prélèvement : 30 mn et 1 h. Pour chacun de ces temps un lot de 30 disques et les témoins correspondants étaient mis à flotter sur liquide additionné de tween à 4 °/₀₀, un autre lot identique flottait sur liquide sans mouillant. Toutes les autres conditions contrôlables étaient les mêmes que dans l'essai précédent. Les résultats sont condensés ci-dessous en moyenne par disque.

	Tween 4 °/₀₀.		Pas de mouillant.	
Temps	30 mn.	1 h.	30 mn.	1 h.
t	3,3	6,1	8,2	8,5
T	13,5	14,5	13,7	14,6 (*)
Inhibition (%)	75,6	58	40,2	41,8

(*) La différence entre le nombre des lésions des témoins avec et sans mouillant n'est pas significative.

Même en présence de mouillant, l'inhibition de la formation des lésions n'a pas été totale. Par contre, il y a eu diminution du nombre de lésions en l'absence de mouillant. Un ou plusieurs facteurs incontrôlés interviennent donc, dans les expériences. Un des plus importants pourrait être la concentration des extraits bruts en inhibiteurs. Il est souhaitable de parvenir rapidement à purifier ceux-ci afin de les utiliser à une concentration connue. On remarquera néanmoins que l'inhibition est supérieure, en présence de mouillant, à celle observée en l'absence de celui-ci.

En conformité avec le premier essai, la croissance des lésions locales était considérablement freinée par l'inhibiteur.

Malgré certaines imperfections techniques que nous avons tenu à souligner, les essais relatés confirment bien que les extraits de Moule exercent une action inhibitrice puissante lorsqu'on les fait agir après l'inoculation. Cette action n'est pas encore tout à fait nulle 48 h après cette dernière.

La question n'est cependant pas épuisée. Notamment, lorsque les lésions apparaissent et sont freinées dans leur croissance, les données relatées ne permettent pas de faire la part de l'inhibition de multiplication du virus et d'un hypothétique accroissement de la résistance des cellules au processus nécrogène. Seuls des essais réalisés sur des disques foliaires prélevés sur des tabacs d'une variété non hypersensible permettront, grâce au dosage des quantités de virus synthétisées en présence et en l'absence d'inhibiteur, de donner une image tout à fait précise du phénomène étudié.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3154. On trouvera, dans cette Note, des indications sommaires sur les techniques ainsi que la définition du terme extrait et des pourcentages d'inhibition.

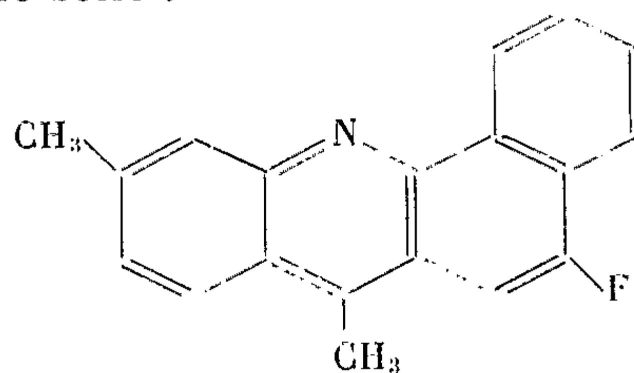
(*Laboratoire de Botanique,*
École Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier.)

CANCÉROLOGIE. — *Affinité du noyau imidazole et de l'histamine pour des composés polycycliques fluorés de la série des cancérigènes.* Note de

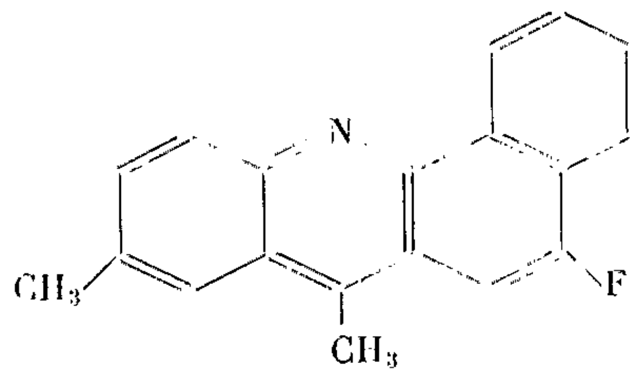
Mme SIMONE HATEM-CHAMPY (1), transmise par M. Christian Champy.

Des études précédentes ont mis en évidence la réactivité sélective du noyau imidazole avec les substances cancérigènes en phase aqueuse. Cette réactivité s'est vérifiée sur le noyau lorsqu'il est isolé et lorsqu'il constitue un groupement fonctionnel comme dans la molécule d'histamine.

L'expérience a été reprise tant sur le noyau que sur l'histamine avec des substances nouvelles. Ce sont :



Fluor-3 diméthyl-7.10 benz-1.2 acridine.



Fluor-3 diméthyl-6.10 benz-1.2 acridine.

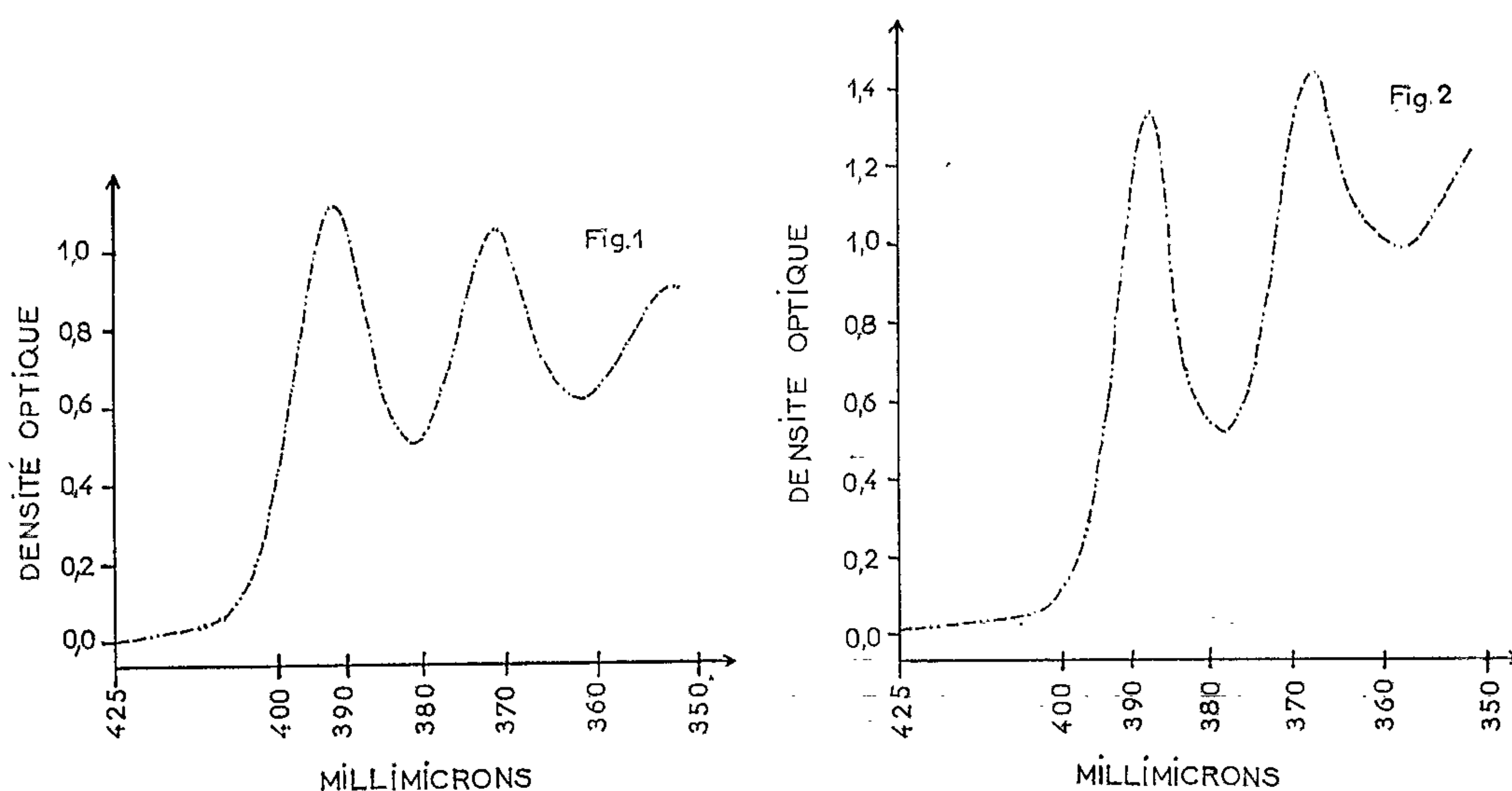


Fig. 1. — Densité optique du fluor-3 diméthyl-7.10 benz-1.2 acridine en solution dans l'éthanol à raison de 1 pour 10 000. Épaisseur traversée : $e = 0,5$ cm.

Fig. 2. — Densité optique du fluor-3 diméthyl-6.10 benz-1.2 acridine en solution dans l'éthanol à raison de 1 pour 10 000. Épaisseur traversée : $e = 0,5$ cm.

Ces substances ont été préparées par Ernst Bergmann.

Elles ont été examinées dans le visible et dans l'ultraviolet tout d'abord en solution dans l'éthanol, dans l'éther et dans l'hexane où elles se dissolvent franchement.

Les bandes de chacune des deux acridines accusent des positions identiques selon qu'on utilise l'éthanol, l'éther ou l'hexane comme solvant. Il semble donc qu'aucune réaction caractéristique ne se produise dans ces milieux.

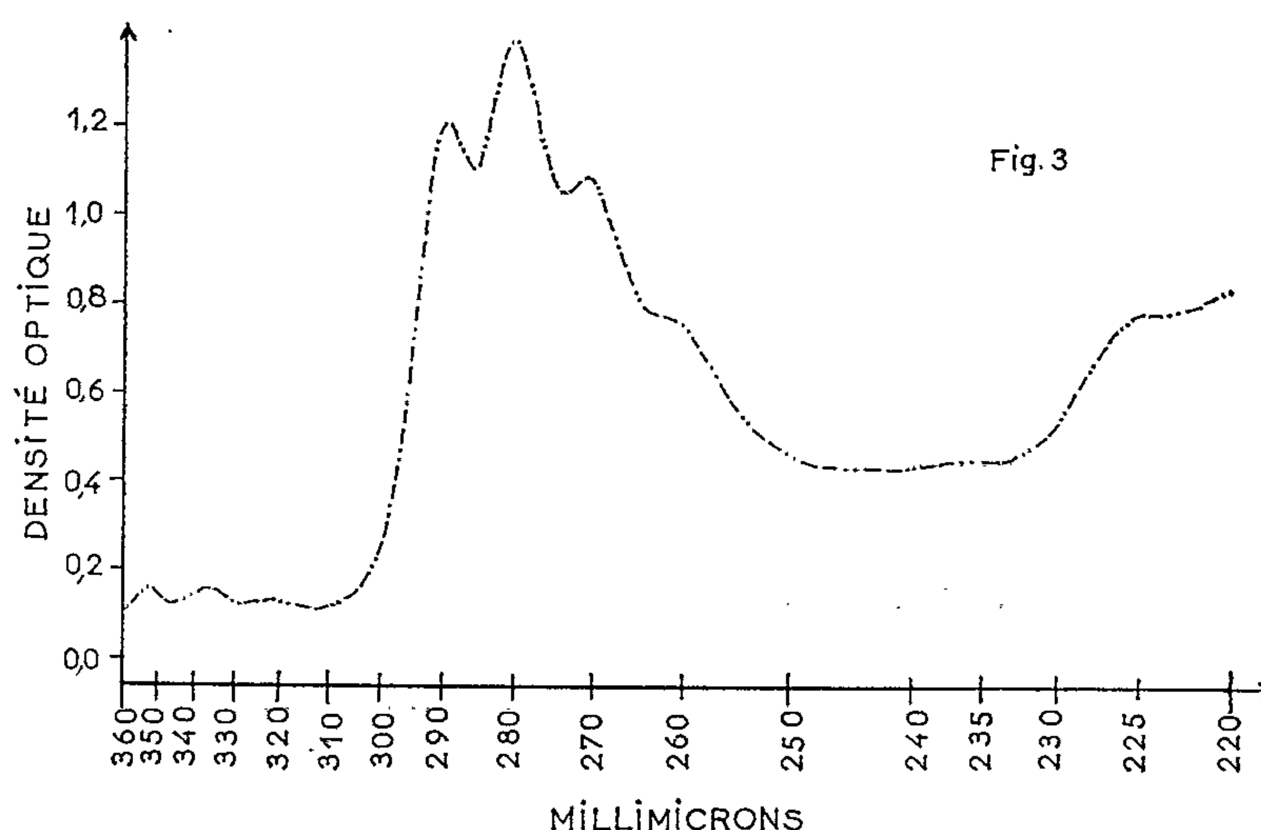


Fig. 3. — Densité optique du fluor-3 diméthyl-7.10 benz-1.2 acridine en solution dans l'éthanol à raison de 1 pour 70 000. Épaisseur traversée : $e = 0{,}5$ cm.

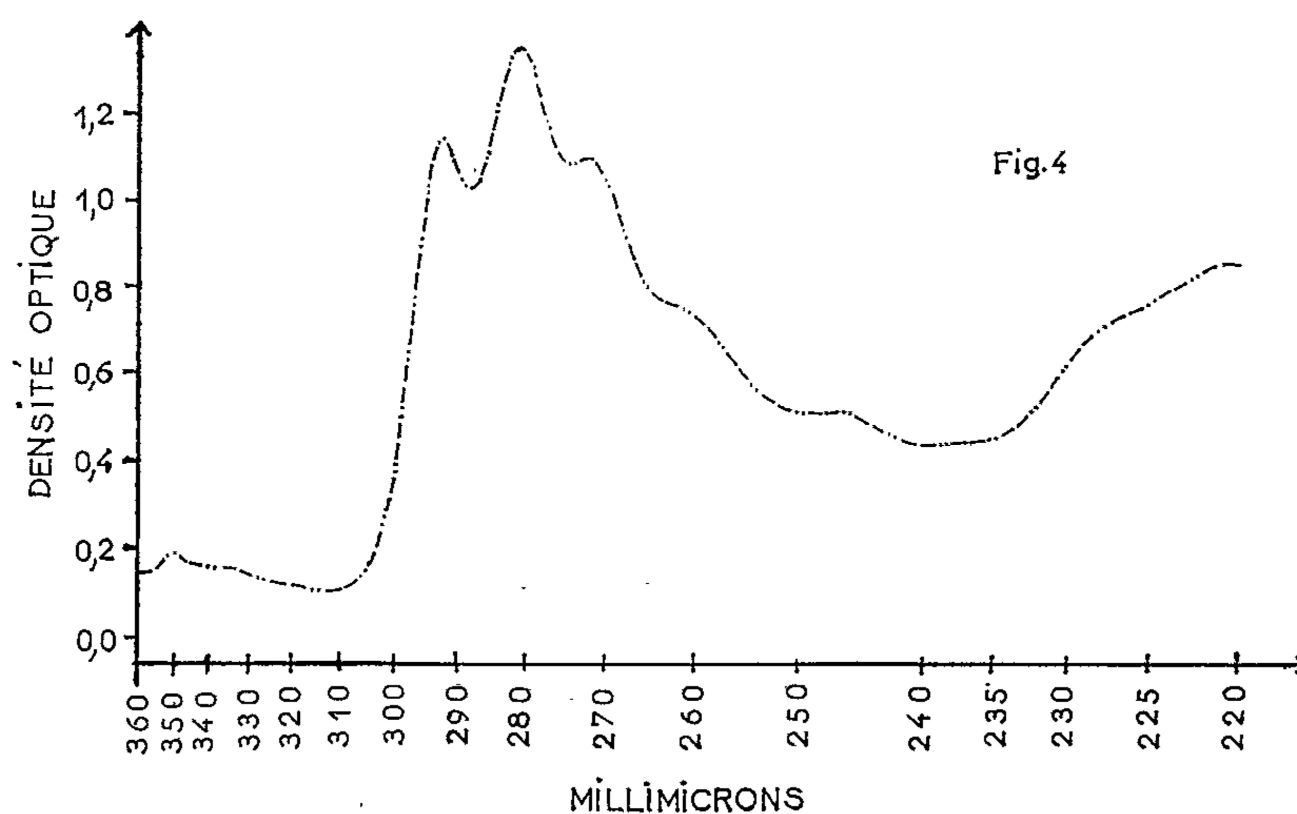


Fig. 4. — Densité optique du fluor-3 diméthyl-6.10 benz-1.2 acridine en solution dans l'éthanol à raison de 1 pour 70 000. Épaisseur traversée : $e = 0{,}5$ cm.

Ces substances sont insolubles dans l'eau où elles ne peuvent être lues dans la région d'étude même sous l'épaisseur de 10 cm. Si l'on introduit dans l'eau soit le noyau imidazole isolé, soit l'histamine, les substances sont

solubilisées par complexion. La solubilisation s'accroît avec la concentration de l'imidazole ou de l'histamine. Les bandes des substances sont déplacées par rapport à leur position dans l'éthanol, dans l'éther et dans l'hexane.

La complexion au noyau imidazole et à l'histamine se vérifie une fois encore avec des composés de la séries des cancérigènes, complexion qui assure la présence des substances en phase aqueuse.

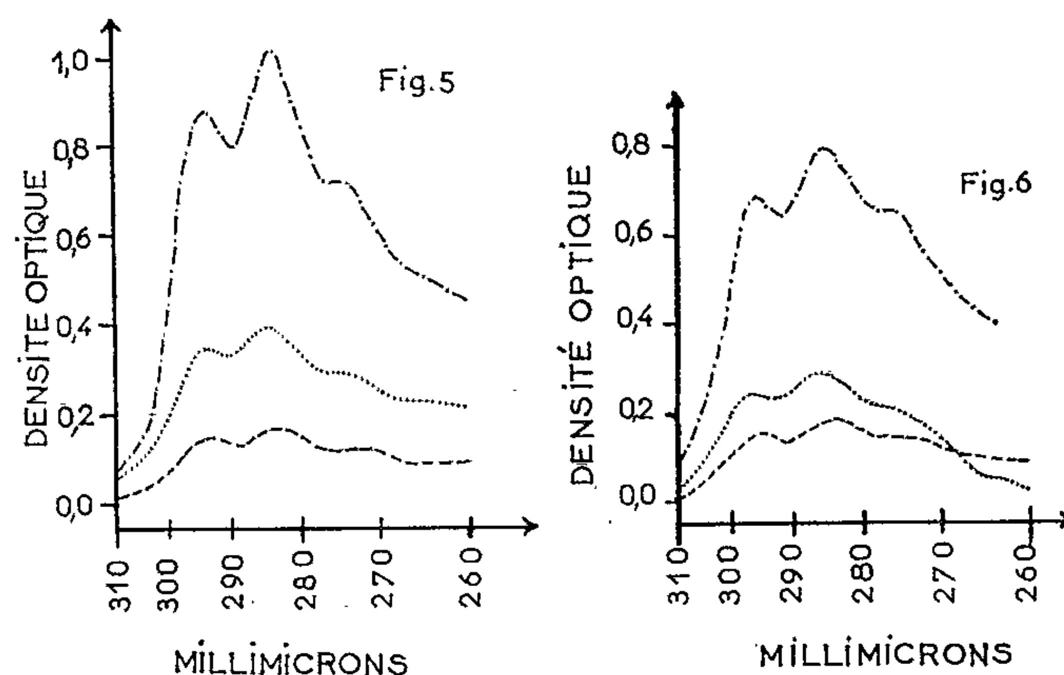


Fig. 5. — Densité optique du fluor-3 diméthyl-7.10 benz-1.2 acridine solubilisé par complexion dans les milieux aqueux suivants :

.... Hi 5 M.

------------ Imidazole à raison de 50 g pour 100 g d'eau.

—·—·—·—· Imidazole à raison de 50 g pour 50 g d'eau.

Épaisseur traversée ramenée à 0,1 cm.

Fig. 6. — Densité optique du fluor-3 diméthyl-6.10 benz-1.2 acridine solubilisé par complexion dans les milieux aqueux suivants :

.... Hi 5 M.

-------------- Imidazole à raison de 50 g pour 100 g d'eau.

—·—·—·—·— Imidazole à raison de 50 g pour 50 g d'eau.

Épaisseur traversée ramenée à 0,1 cm.

(1) Avec la collaboration technique de M[lle] Monique Weil.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 NOVEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Stig Veibel**, Correspondant de l'Académie, Professeur de chimie organique à l'École des Hautes études techniques du Danemark. Il souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **Théophile Alajouanine** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de médecine et chirurgie, par la mort de M. *Georges Guillain*.

Le Président du « Consiglio nazionale delle ricerche », de Rome, annonce que le **Prix international des communications « Christophe Colomb »**, pour 1961, a été décerné au savant présenté par l'Académie : M. *Louis Armand*.

M. **Stig Veibel**, élu Correspondant pour la section de chimie, adresse ses remercîments à l'Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe.* Fascicule 3 *a* : *Angleterre, Pays de Galles, Écosse.* 3 *a* V : *Silurien.* — Volume III. *Asie.* Fascicule 9 *a* : *Afghanistan.*

2° *Éléments d'hygiène et de santé publique sous les tropiques*, par L. Lapeyssonnie. Préface de Hervé Harant.

3° Bertil Walldén. *Misteln vid dess nordgräns.*

4° *Hans Olof Åkesson. Epidemiology and genetics of mental deficiency in a Southern Swedish population.* (Thèse, Uppsala.)

5° Académie royale des sciences d'outre-mer (Bruxelles). *Atlas général du Congo. Notice de la carte volcanologique*, par M.-E. Denaeyer. — *Notice de la carte électorale du Congo*, par J.-H. Pirenne.

6° Wrocławskie towarzystwo naukowe. Mikolaj Kostyniuk i Edward Marczek. *Nasze rośliny chronione* (*Protection de nos plantes*).

7° Academia Republicii populare Romîne. *Fauna Republicii populare Romîne. Insecta.* Volumul X. Fascicule 5 : *Coleoptera. Familia cerambycidæ* (*croitori*), de S. Panin și N. Savulescu. — Volumul XI. Fascicula 5 : *Lepidoptera. Fam. Papilionidæ* (*fluturi*), de Eugen V. Niculescu.

8° Galileo Galilei. *Dialoguri asupra stiintelor noi.*

9° Al. Rădulescu. *Scoliozele.*

10° Marc Steinbach. *Prelucrarea statistică in medicină și biologie.*

11° Ivanca Donciu. *Cercetări asupra coccidiilor la animalele domestice în R. P. R.*

12° *Cercetări de pedologie. Lucrările conferintei de pedologie. București, septembrie* 1958.

Il signale également un Ouvrage multicopié :

Monografii asupra matematicilor aplicate și tehnicii calculului. Dragoș Vaida. *Utilizări ale calculatoarelor electronice de la Institutul de fizică atomică* (Bucuresti).

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Nil Ratan Dhar** est élu Correspondant pour les divisions des académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, en remplacement de M. *Balthasar Van der Pol*, décédé.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de la structure des métaux et des alliages au moyen d'un microscope électronique fonctionnant sous 1 million de volts.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy** et **Frantz Perrier.**

En utilisant la grande énergie des électrons accélérés sous des tensions qui atteignent 1 million de volts, il a été possible d'observer les structures internes d'échantillons métalliques dont l'épaisseur atteint 2 à 3 μ. Des photographies jointes à cette Note montrent des aspects variés des phénomènes observés.

Dans nos précédentes communications ([1]) nous avons eu l'occasion de souligner une des difficultés qui restreignent encore le domaine des applications du microscope électronique : c'est le faible pouvoir de pénétration des électrons.

En fait, sous des épaisseurs de quelques dixièmes de micron, la plupart des corps sont opaques à des électrons de 50 kV.

Pendant longtemps on a considéré comme impossible de réaliser des sections de l'objet suffisamment minces pour qu'elles deviennent transparentes aux électrons. Mahl ([2]) eut alors l'idée de prendre une copie de la surface à étudier, par moulage, au moyen d'un film très mince : c'est la *méthode de l'empreinte.* (Un procédé analogue est utilisé pour réaliser les réseaux optiques courants, sous forme de copies moulées de réseaux originaux tracés sur bronze).

Le film a une épaisseur de quelques centièmes de micron; on le détache de l'objet par des procédés appropriés. Il peut, dans ces conditions, être observé par transparence.

Un nombre considérable de travaux ont été effectués depuis vingt ans pour adapter cette méthode à chaque cas particulier et pour améliorer la qualité de l'empreinte elle-même. Parmi tous les procédés proposés, celui des « *répliques* » de carbone est devenu d'une application courante ([3]).

Malheureusement si l'observation de l'empreinte révèle l'aspect essentiel de la surface des corps étudiés, elle ne fournit aucun renseignement sur les structures sous-jacentes.

Ces dernières années nous avons assisté à un fait nouveau d'une importance considérable pour la recherche en métallographie. Diverses méthodes d'amincissement ont été mises au point, qui permettent d'obtenir des échantillons de métaux ou d'alliages dont l'épaisseur ne dépasse pas un millier d'angströms. On trouvera un exposé général de ces divers travaux dans un excellent article de M. A. Saulnier ([4]).

C'est la méthode d'amincissement par électrolyse qui connaît aujourd'hui les plus grands succès. Les objets amincis peuvent être observés directement, par transmission, dans les microscopes électroniques commerciaux.

En très peu de temps on a pu, de la sorte, photographier les imperfections de structure des métaux : dislocations, fautes d'empilement, et réaliser de grands progrès pour l'étude d'un grand nombre de questions concernant

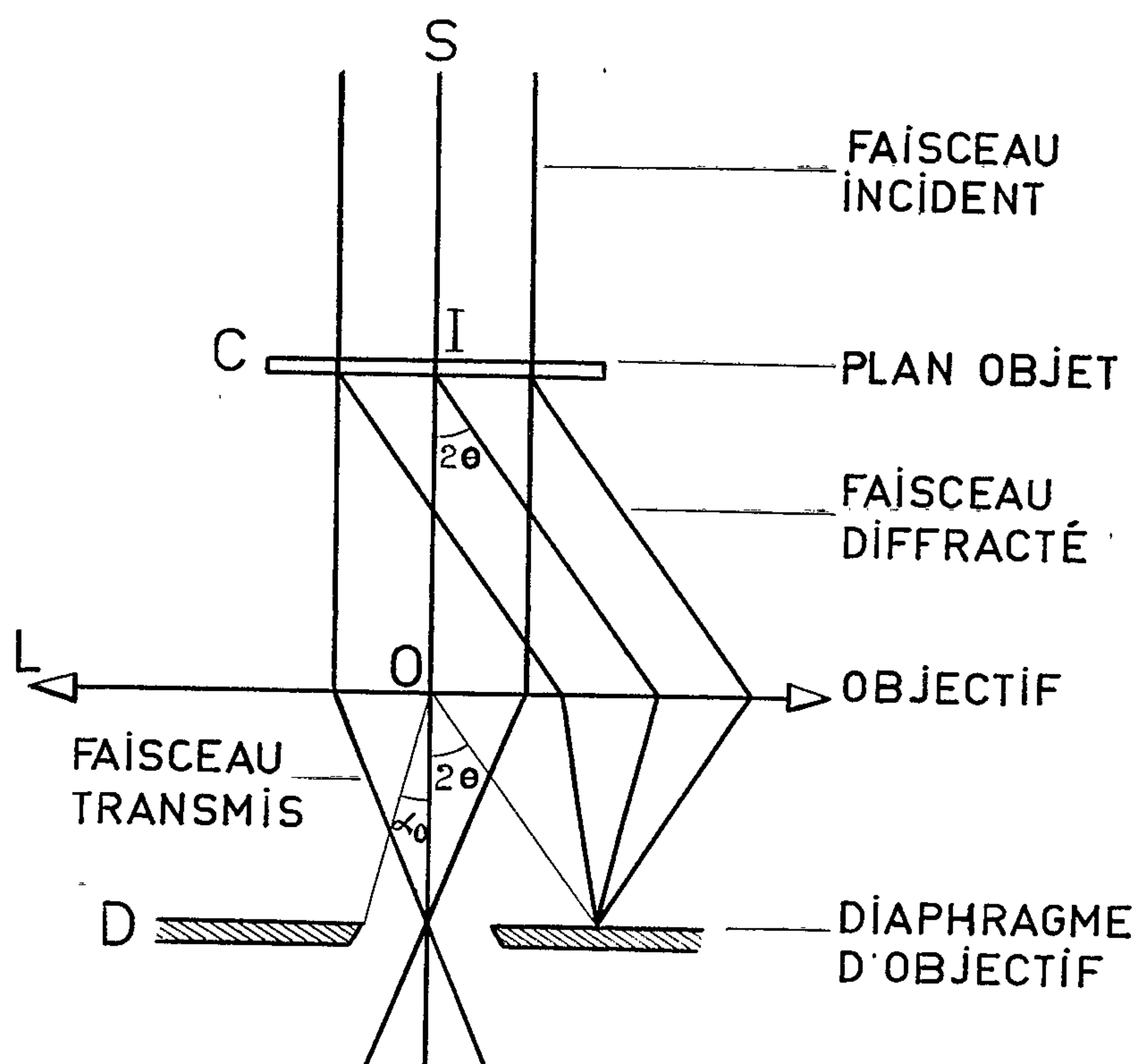


Fig. I

la physique du métal, ainsi que la solution de divers problèmes en métallurgie.

L'utilisation de préparations très amincies fait apparaître un certain nombre de difficultés. On ne peut pas obtenir des échantillons d'épaisseur à peu près uniforme, et l'objet examiné présente des trous plus ou moins nombreux. D'autre part, la manipulation de ces films très minces est assez délicate.

Mais la question la plus importante qui se pose à leur sujet est la suivante : ces films très minces conservent-ils la structure initiale du métal ou de l'alliage pris *à l'état massif*, ou bien l'amincissement par électrolyse est-il susceptible de démolir, tout au moins d'altérer ces structures ?

Nous avons mis à profit la grande énergie des électrons accélérés sous des tensions qui atteignent 1 million de volts pour observer, avec notre

microscope, des échantillons dont l'épaisseur est 10 à 20 fois plus grande que celle des objets examinés dans les microscopes commerciaux. Nous pouvons, par exemple, utiliser des feuilles d'aluminium de 2 à 3 μ d'épaisseur. Cela signifie que les électrons traversent environ 10 000 plans réticulaires des cristaux observés : il est donc possible de procéder ainsi à une exploration plus profonde, au cœur du métal.

Effectivement l'expérience nous a montré que les caractéristiques structurales les plus marquantes de l'échantillon se trouvent dans les parties les épaisses plus de la préparation.

En outre, la manipulation de l'objet est également beaucoup plus commode.

Dans ce premier travail, nous n'avons pas cherché à étudier un problème particulier de métallographie : ceci fera l'objet de communications ultérieures. Le but de cette Note est de donner une idée des possibilités de notre instrument en tant qu'outil de travail, dans un domaine de recherches actuellement en pleine expansion.

Pour bien comprendre le mécanisme de la formation des images et certaines de leurs particularités, nous rappellerons quelques faits fondamentaux.

Les échantillons observés : métaux ou alliages, forment un milieu constitué par un assemblage de cristaux plus ou moins imparfaits. Dans ce cas le contraste des images est dû à des différences locales dans l'intensité des faisceaux, résultant de la diffraction de Bragg sur des familles de plans réticulaires d'orientation convenable.

Considérons (*fig.* I) un faisceau parallèle d'électrons incidents monocinétiques tombant sur un cristal C situé dans un plan sur lequel on met au point avec l'objectif L. L'orientation du cristal C est telle que l'angle d'incidence sur une famille donnée de plans réticulaires (h, k, l) soit égale à l'angle de Bragg, θ. Dans ces conditions, le faisceau diffracté fait avec l'axe optique SIO un angle 2θ.

Si d_{hkl} est la distance de deux plans réticulaires successifs, on a

$$2\, d_{hkl} . \sin\theta = n\lambda,$$

où λ est la longueur d'onde des ondes associées à l'électron et n un nombre entier.

Le diaphragme d'objectif, situé dans le plan focal image, permet de définir un angle d'ouverture α_0 de l'objectif.

Considérons le cas d'une seule réflexion; si

$$2\theta > \alpha_0,$$

le faisceau d'électrons refléchi est arrêté par le diaphragme D.

Pour des électrons accélérés sous une tension de 1 000 kV, $\lambda = 0{,}00872$ Å. Si l'on considère des plans réticulaires de distance $d_{hkl} = 1$ Å seulement :

$$\theta = \frac{0{,}008\,72}{2}; \qquad 2\theta \sim 9.10^{-3}.$$

Dans les conditions actuelles de travail, $\alpha \sim 1,6.10^{-3}$. La condition $2\theta > \alpha_0$ est donc toujours satisfaite.

D'une façon générale, on s'arrange pour que seul le faisceau direct (image en champ clair) ou le faisceau diffracté (image en champ sombre) pénètre dans l'objectif.

On peut montrer par une analyse plus détaillée, au moyen de la théorie cinématique ou de la théorie dynamique des électrons ([5]), que ce *contraste par diffraction* est sensible :

a. à l'épaisseur du cristal;

b. aux déplacements des atomes dus à des contraintes extérieures subies par le cristal;

c. aux changements d'orientation des plans réticulaires obtenus, par exemple, en courbant un cristal ([6]).

Il sera donc possible d'observer dans un métal ou un alliage :

— les joints de grains et les bords de grains; ceux-ci seront en général dessinés par des franges qu'on peut considérer comme des lieux d'égale épaisseur;

— les dislocations et les fautes d'empilement, dans les cristaux rendus imparfaits sous l'action de contraintes de diverses natures;

— si le cristal est d'épaisseur constante, des franges ou bandes de même orientation appelées « courbes d'extinction » ([7]).

Les photographies que nous présentons montrent divers aspects de ces trois groupes de phénomènes. Nous y avons joint également quelques clichés de plaquettes de précipités, dans l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre.

Les photographies 1 et 2 sont deux images d'un grain dans l'acier inoxydable : l'une (1) est prise avec le faisceau direct, en champ clair; la seconde, en champ sombre, avec le faisceau diffracté. Le long des bords du grain on peut noter de très jolies franges dont nous avons déjà précisé l'origine (V = 750 kV ([8])).

Les figures 3, 4, 7 et 8 se rapportent également à l'acier inoxydable [V = 750 kV].

La photographie 5 est celle d'un joint de grain dans un acier à 0,98 % de carbone (V = 1 000 kV).

Sur les figures 9 et 10 apparaît d'abord en champ clair, puis en champ sombre, une faute d'empilement. Il s'agit encore ici d'un échantillon d'acier inoxydable (V = 750 kV).

Les quatre photographies suivantes : 11 (V = 1 000 kV), 12 et 13 (V = 750 kV), 14 (V = 1 000 kV), sont celles de dislocations dans un spécimen d'acier inoxydable.

Le cliché 15 (V = 750 kV), en champ clair, représente des plaquettes de précipités dans l'alliage Al-Cu; la figure 16 (V = 1 000 kV), montre en champ sombre, des précipités analogues sur un second échantillon du même alliage.

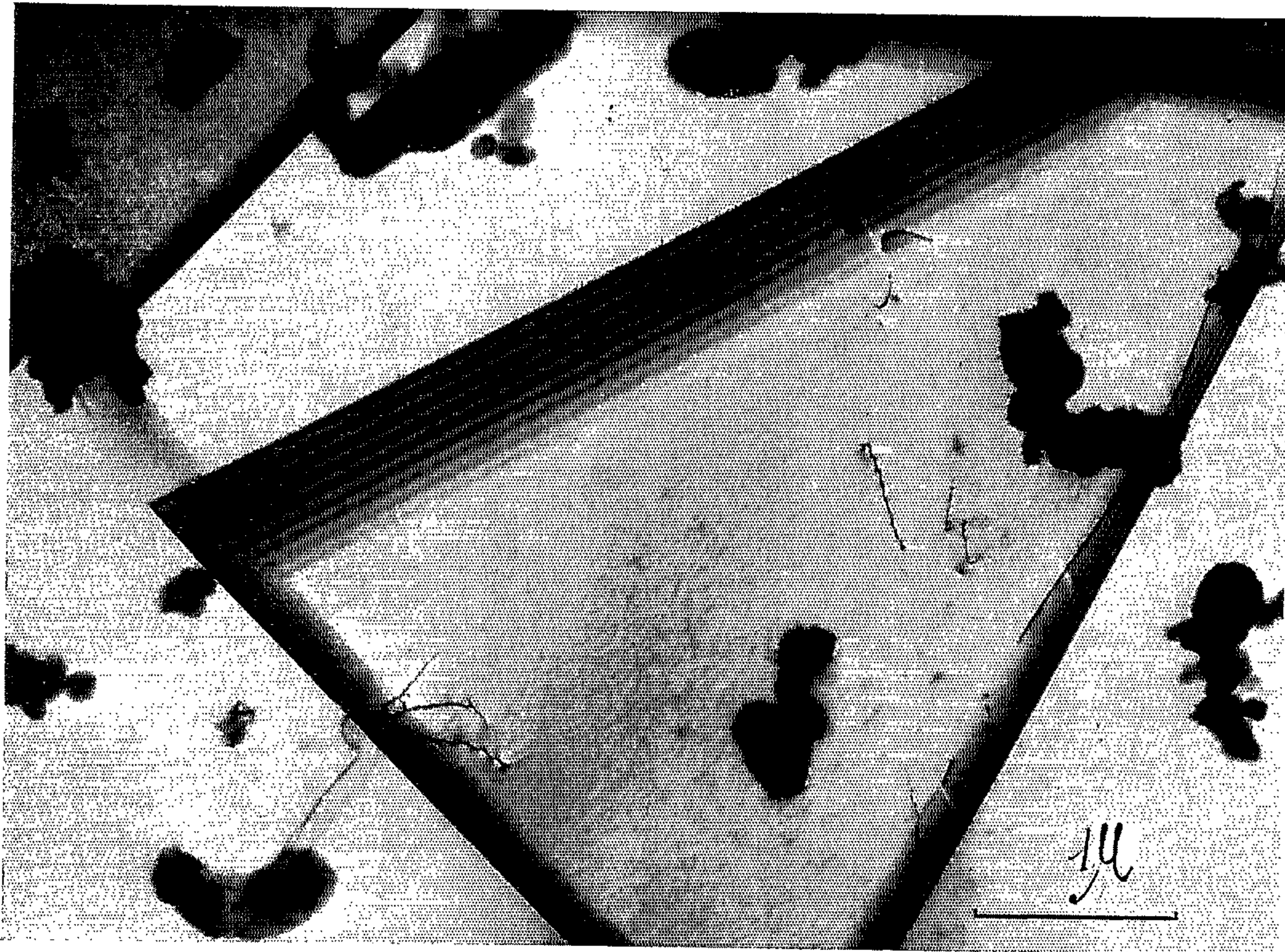


Fig. 1. — Acier inoxydable (champ clair).

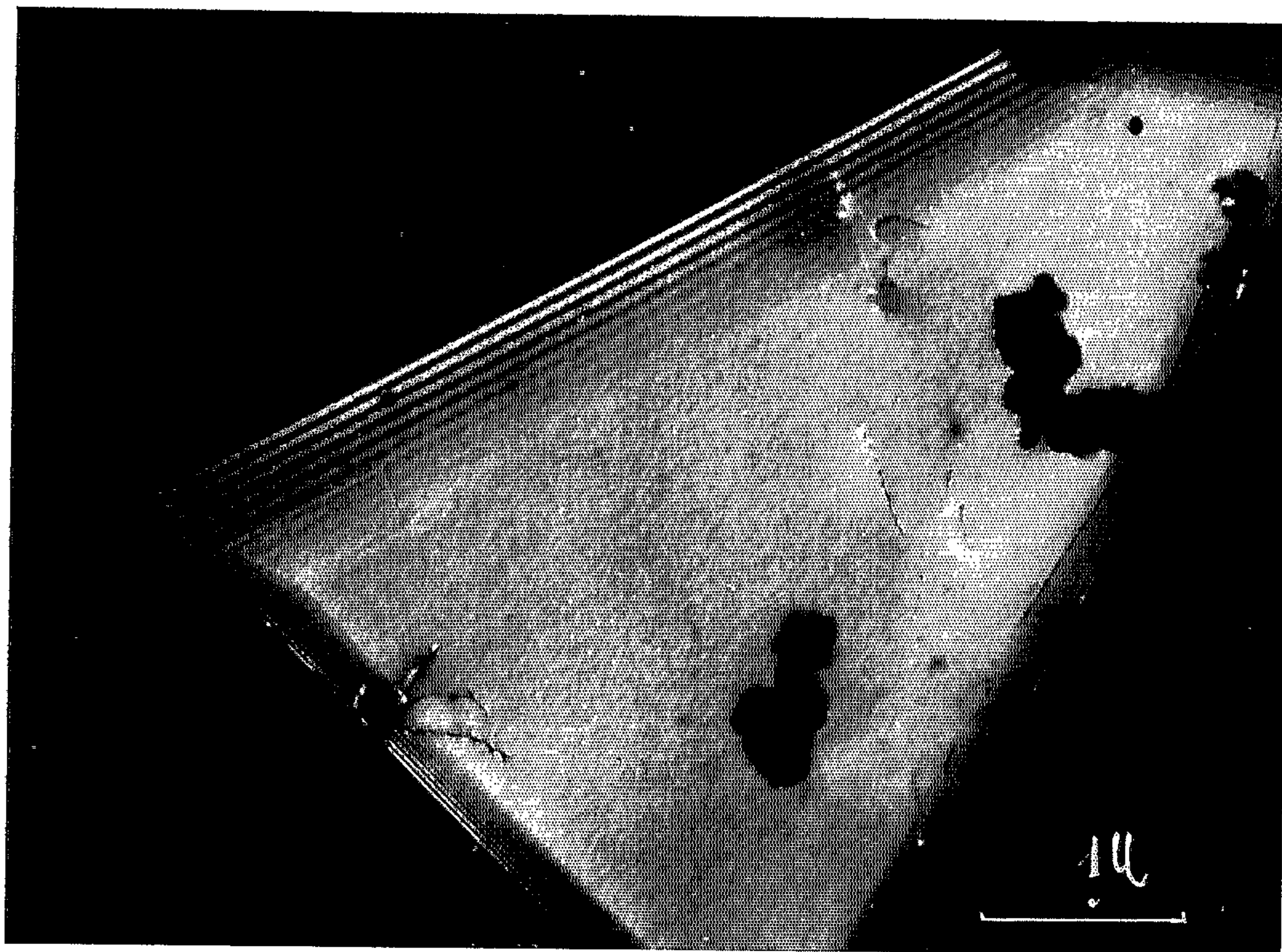


Fig. 2. — Acier inoxydable (champ sombre).

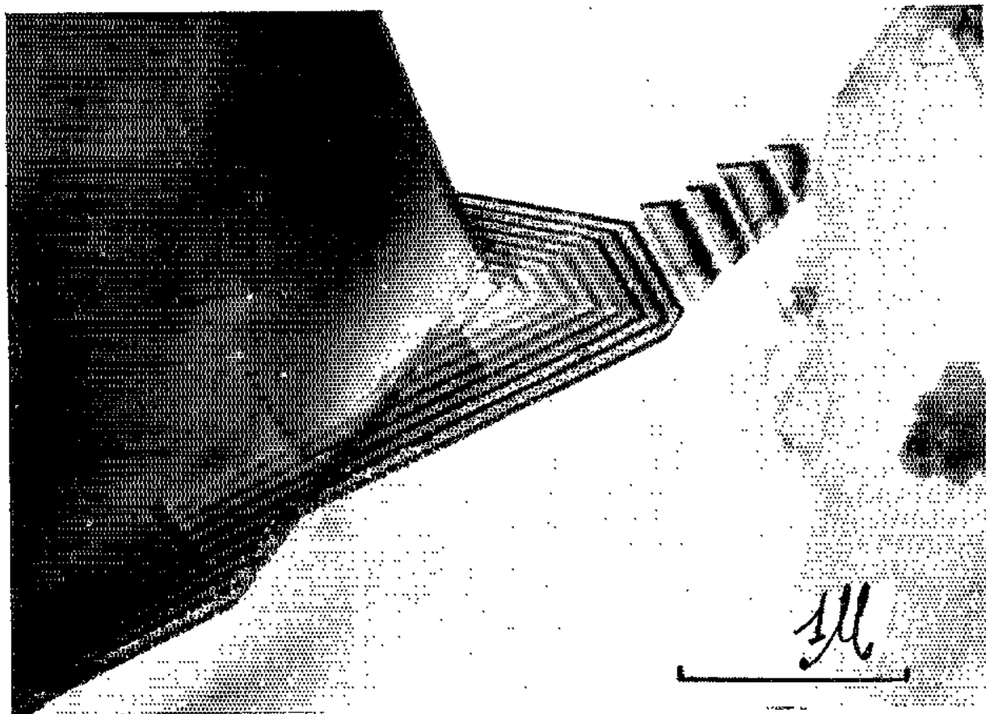


Fig. 3. — Acier inoxydable.

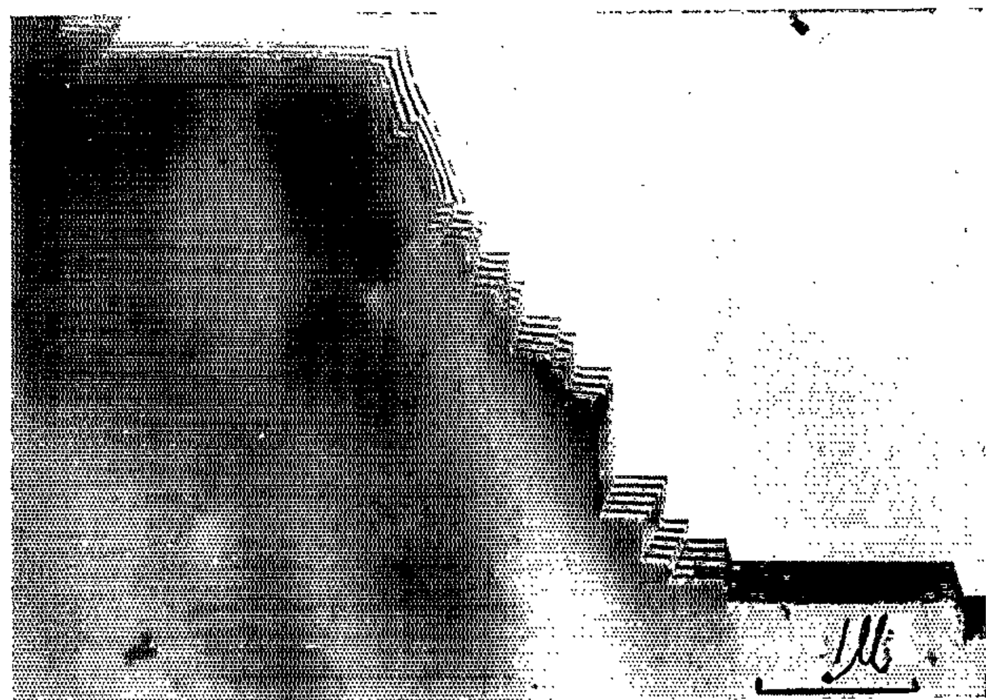


Fig. 4. — Acier inoxydable.



Fig. 5. — Acier (0,98 % de carbone).



Fig. 6. — Acier inoxydable.

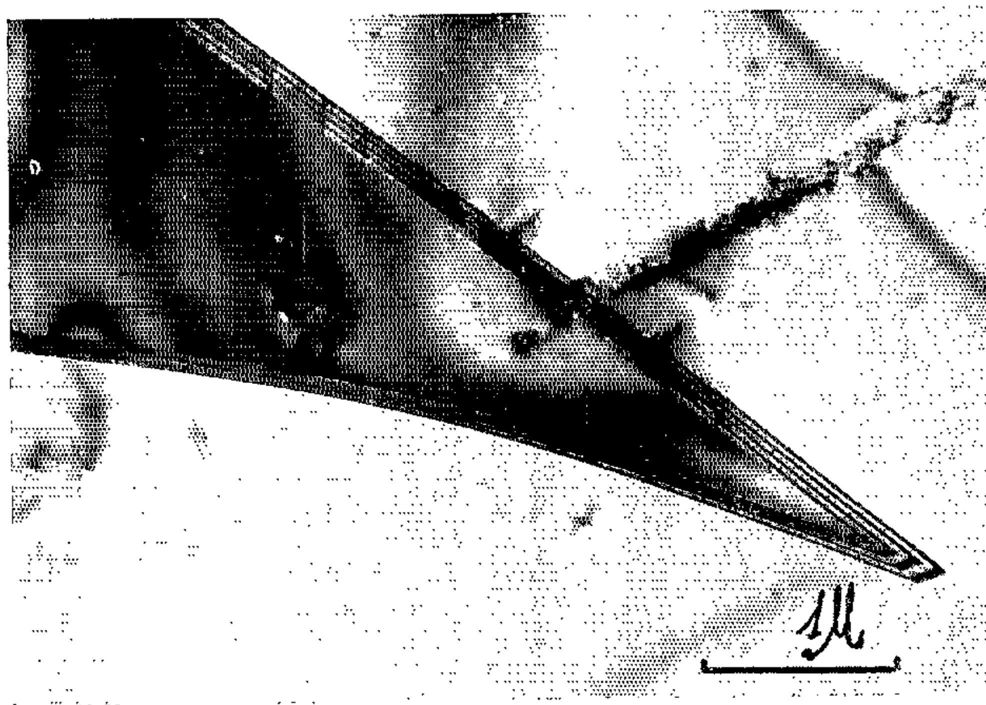


Fig. 7. — Acier inoxydable.

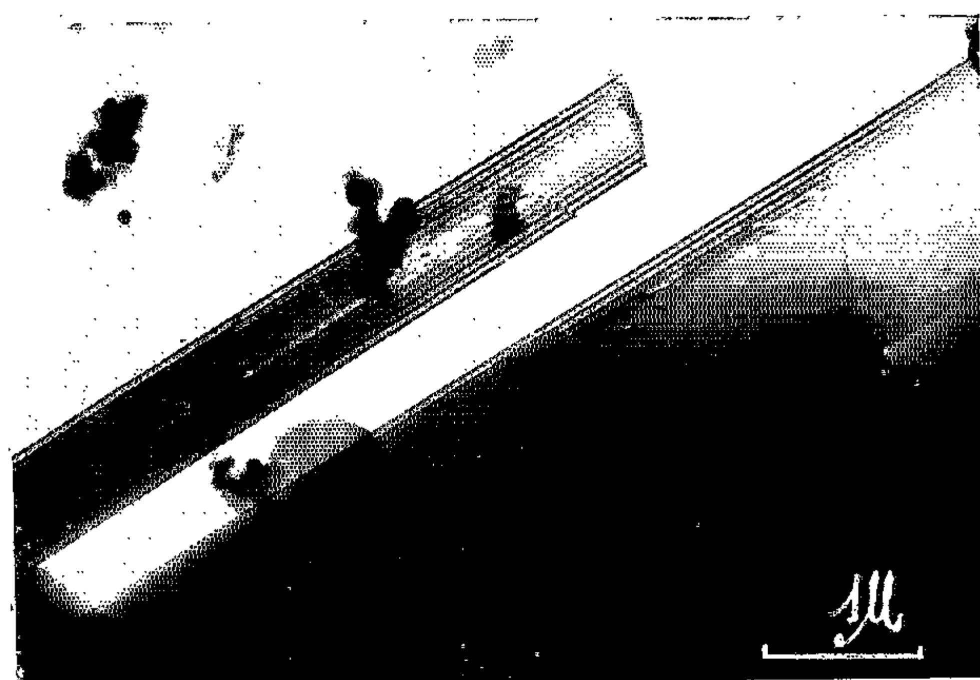


Fig. 8. — Acier inoxydable.



Fig. 9. — Acier inoxydable (champ sombre).

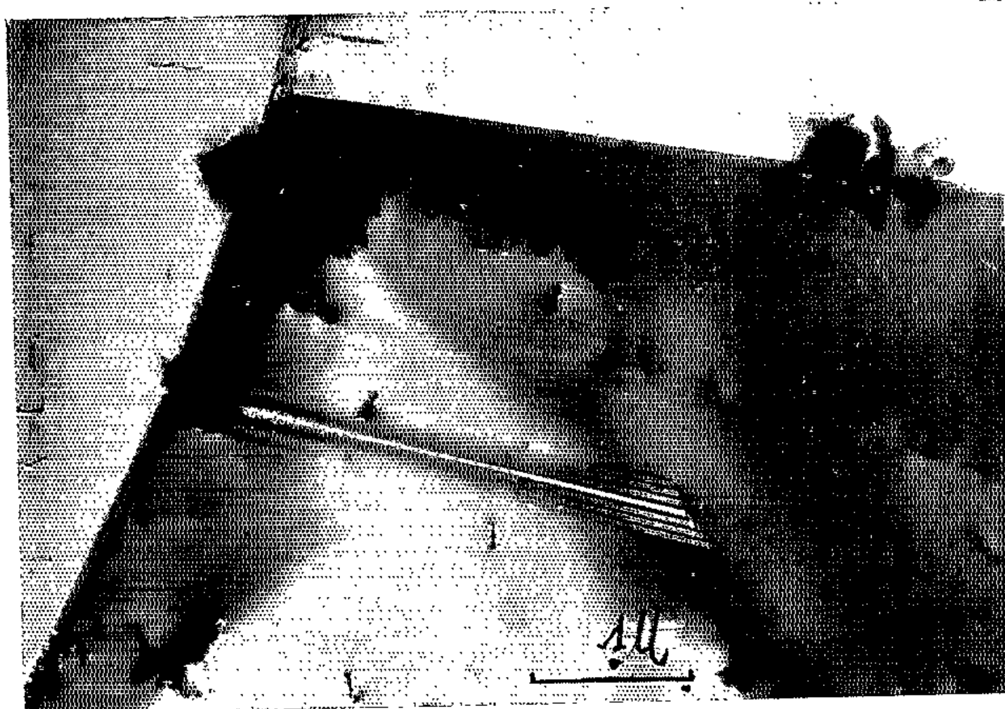


Fig. 10. — Acier inoxydable (champ clair).

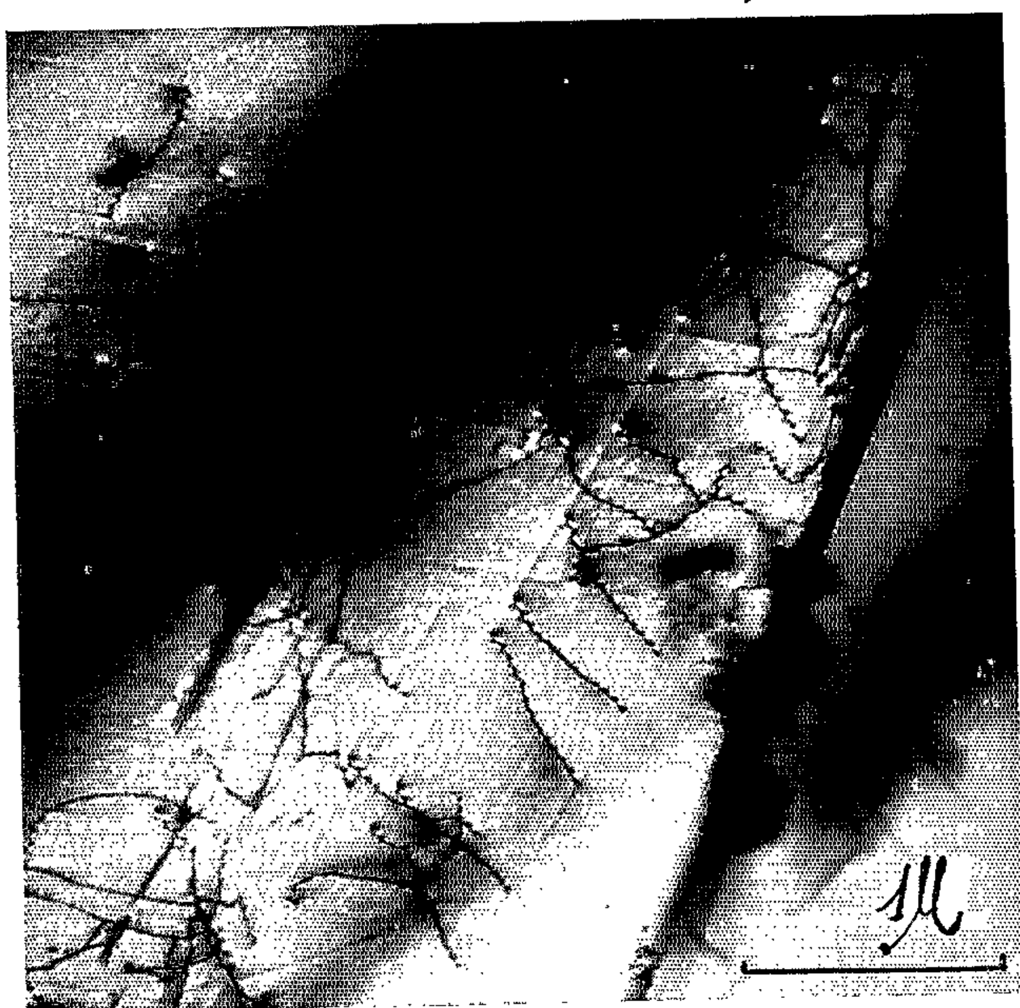


Fig. 11. — Acier inoxydable; dislocations.

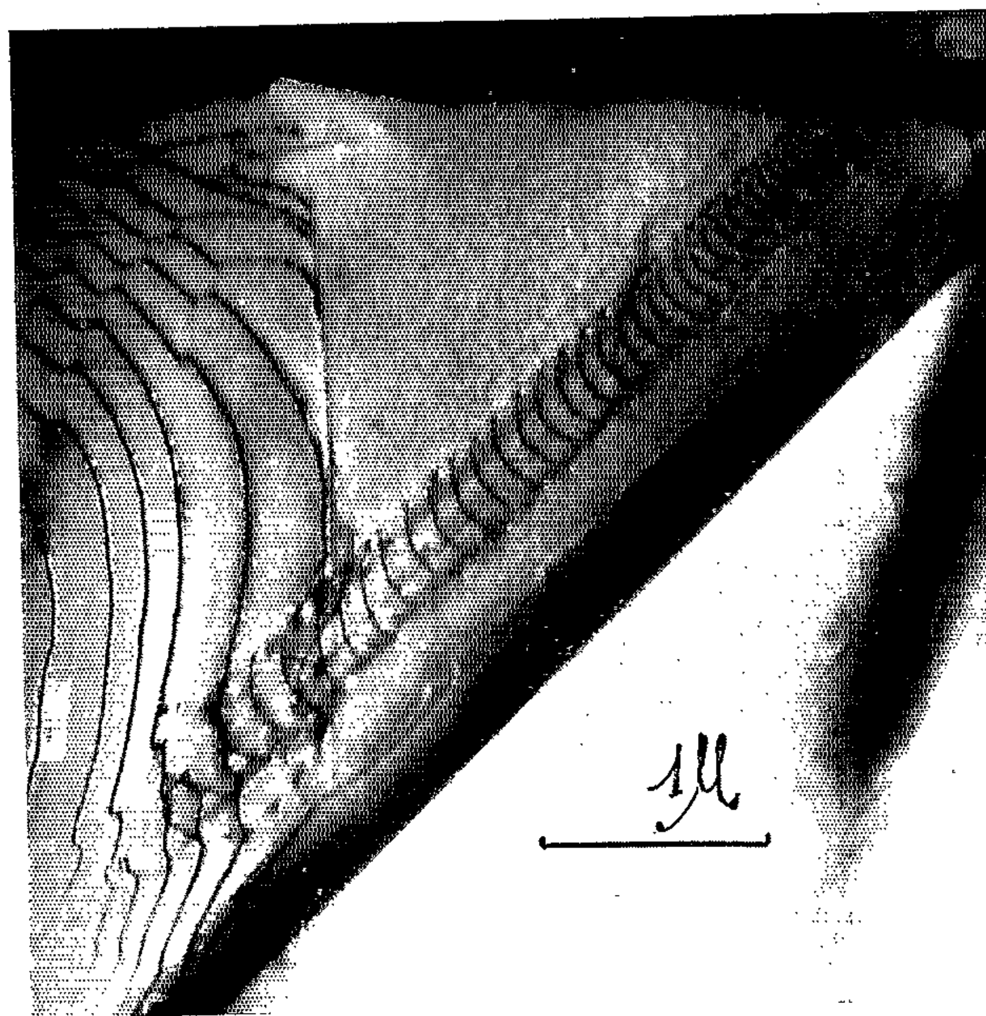


Fig. 12. — Acier inoxydable; dislocations.

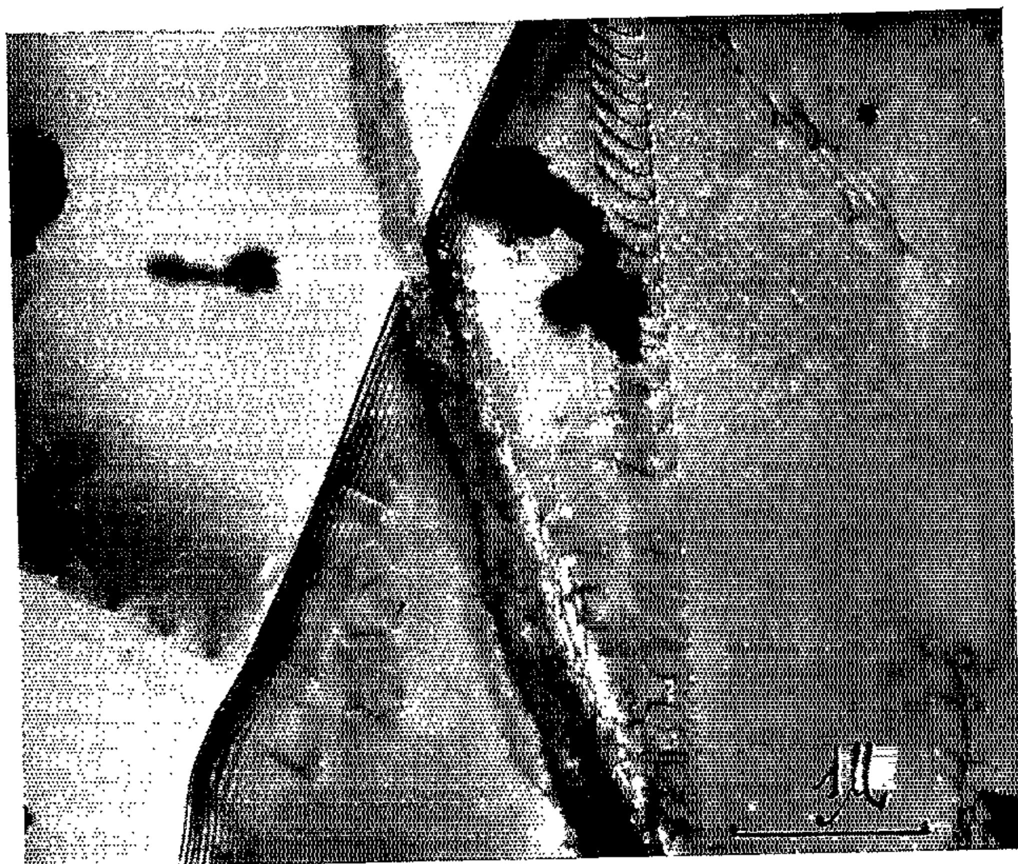


Fig. 13. — Acier inoxydable; dislocations.

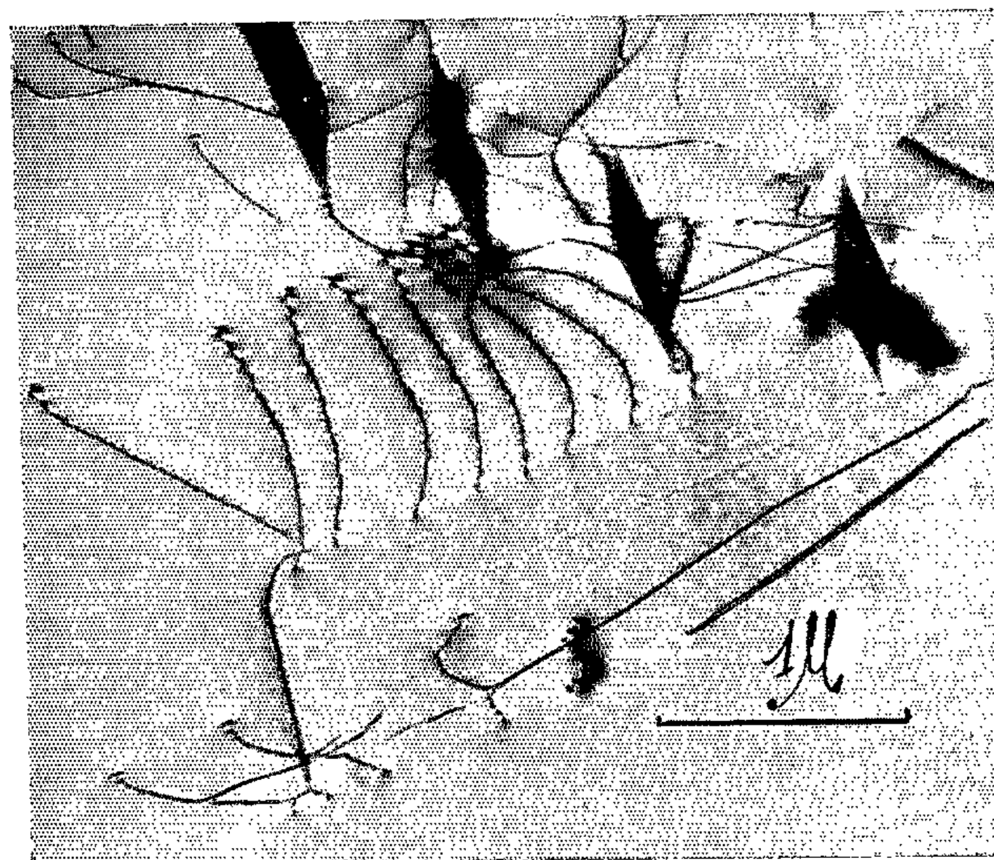


Fig. 14. — Acier inoxydable; dislocations.



Fig. 15. — Alliage Al-Cu; précipités (champ clair).



Fig. 16. — Alliage Al-Cu; précipités (champ sombre).

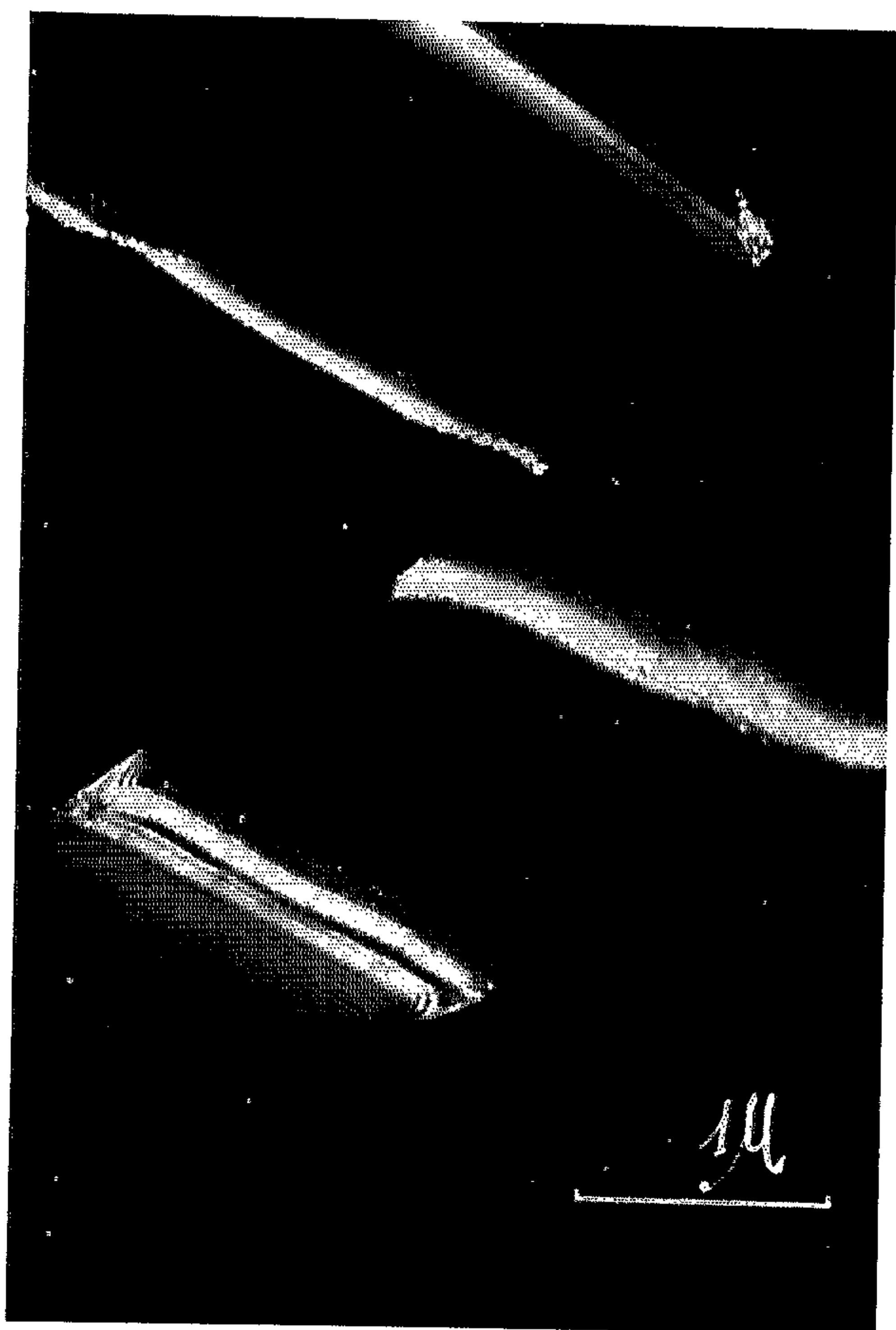


Fig. 17. — Acier inoxydable. Contour des franges d'extinction (champ sombre).



Fig. 18. — Acier inoxydable. Contour des franges d'extinction (champ clair).

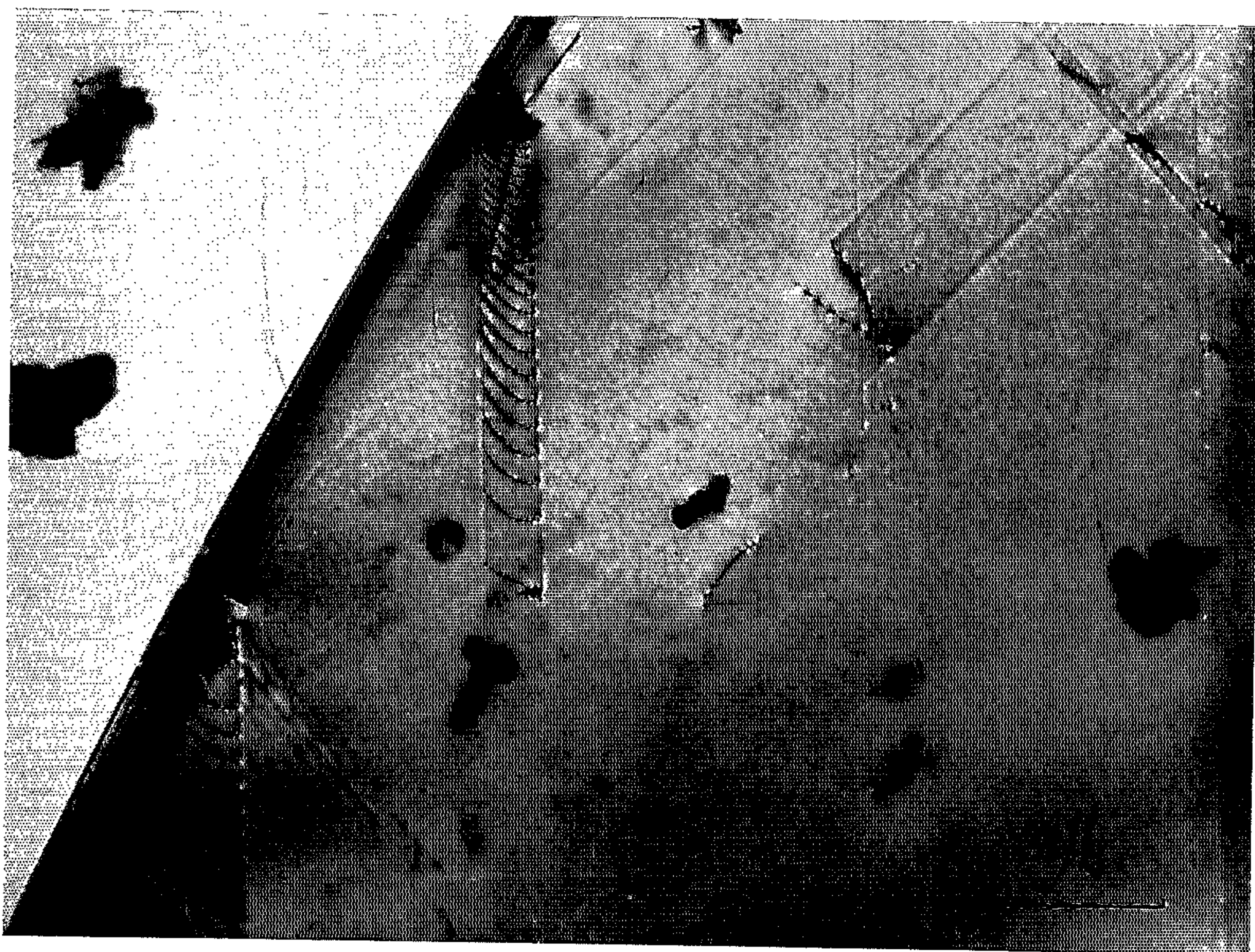


Fig. 19. — Acier inoxydable; dislocations.

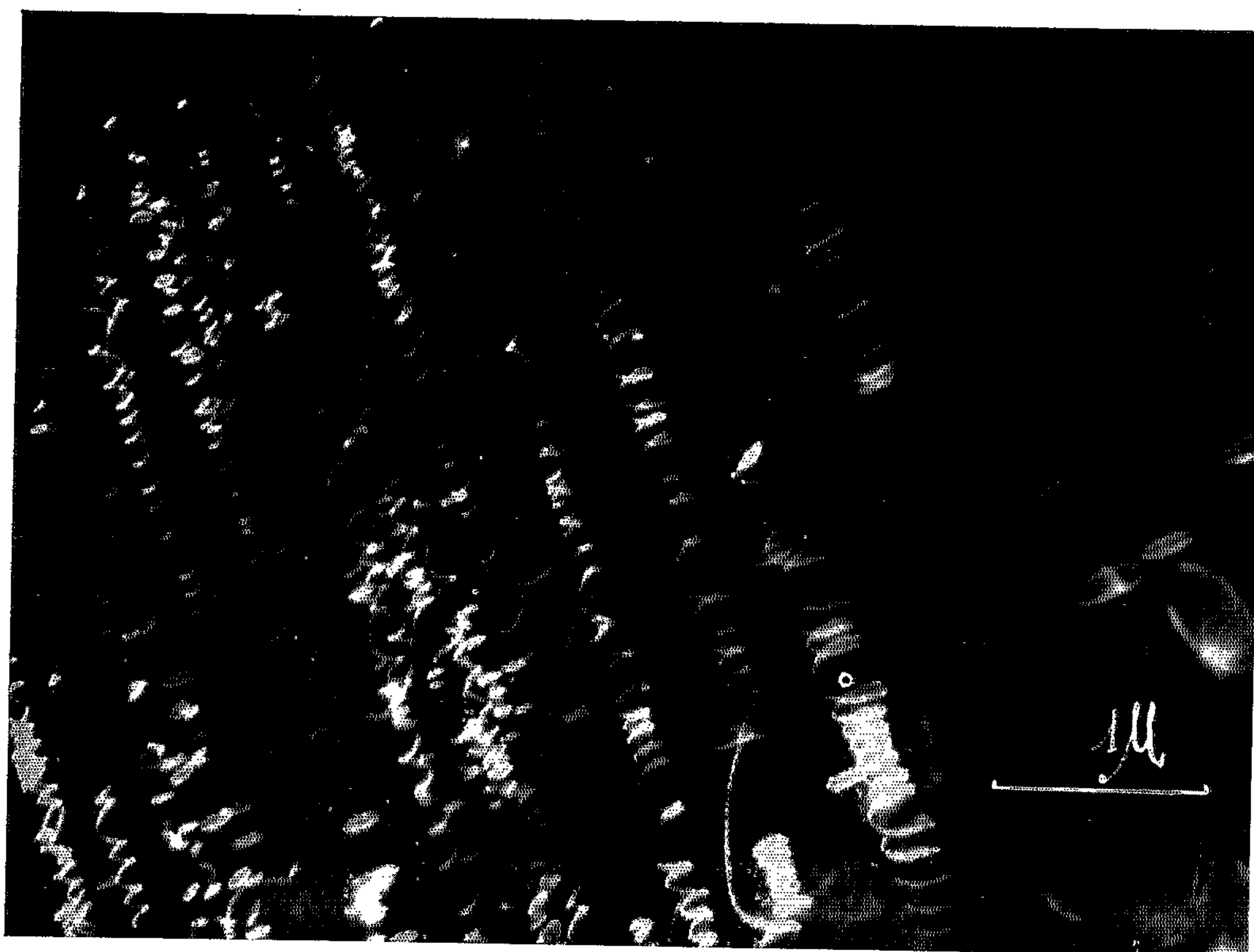


Fig. 20. — Alliage Al-Cu; dislocations en hélice (champ sombre).

**



Fig. 21. — Acier inoxydable (champ clair).

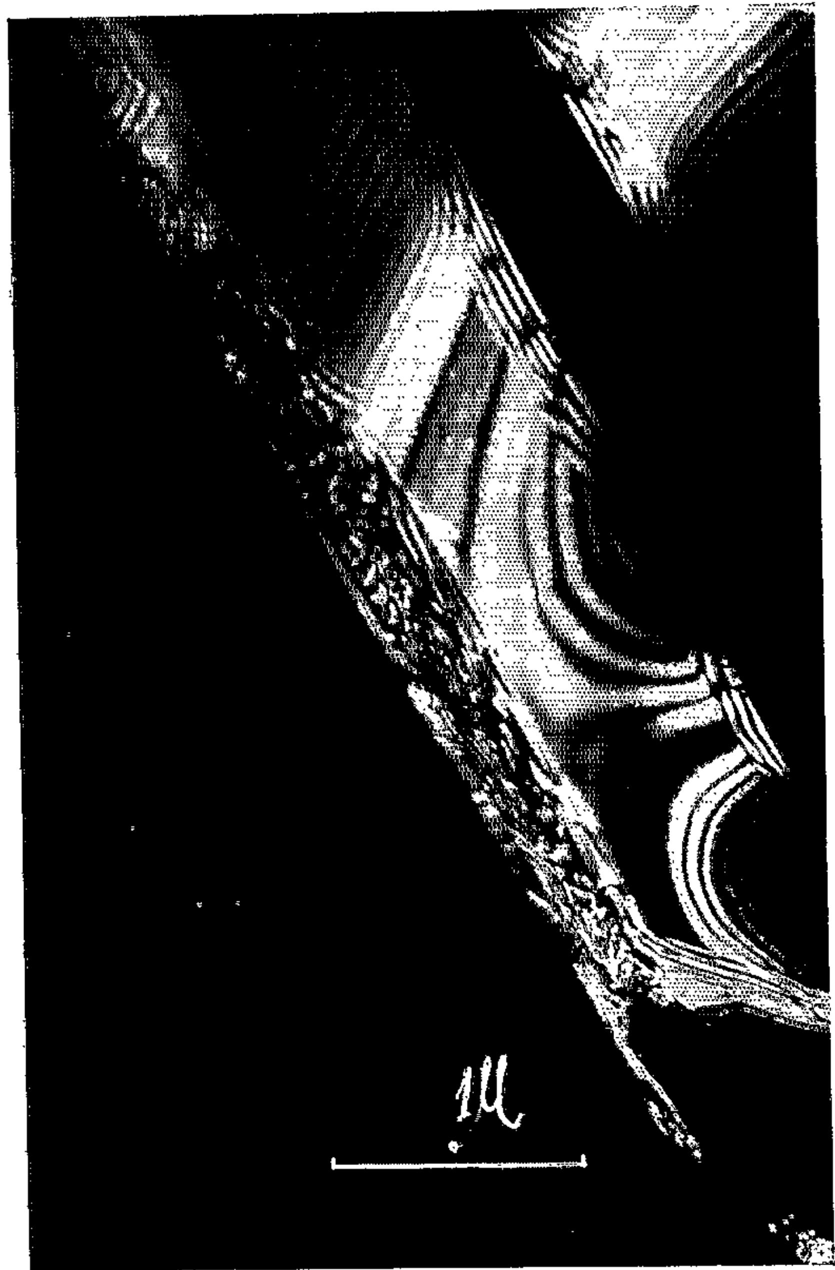


Fig. 22. — Acier inoxydable (champ sombre).

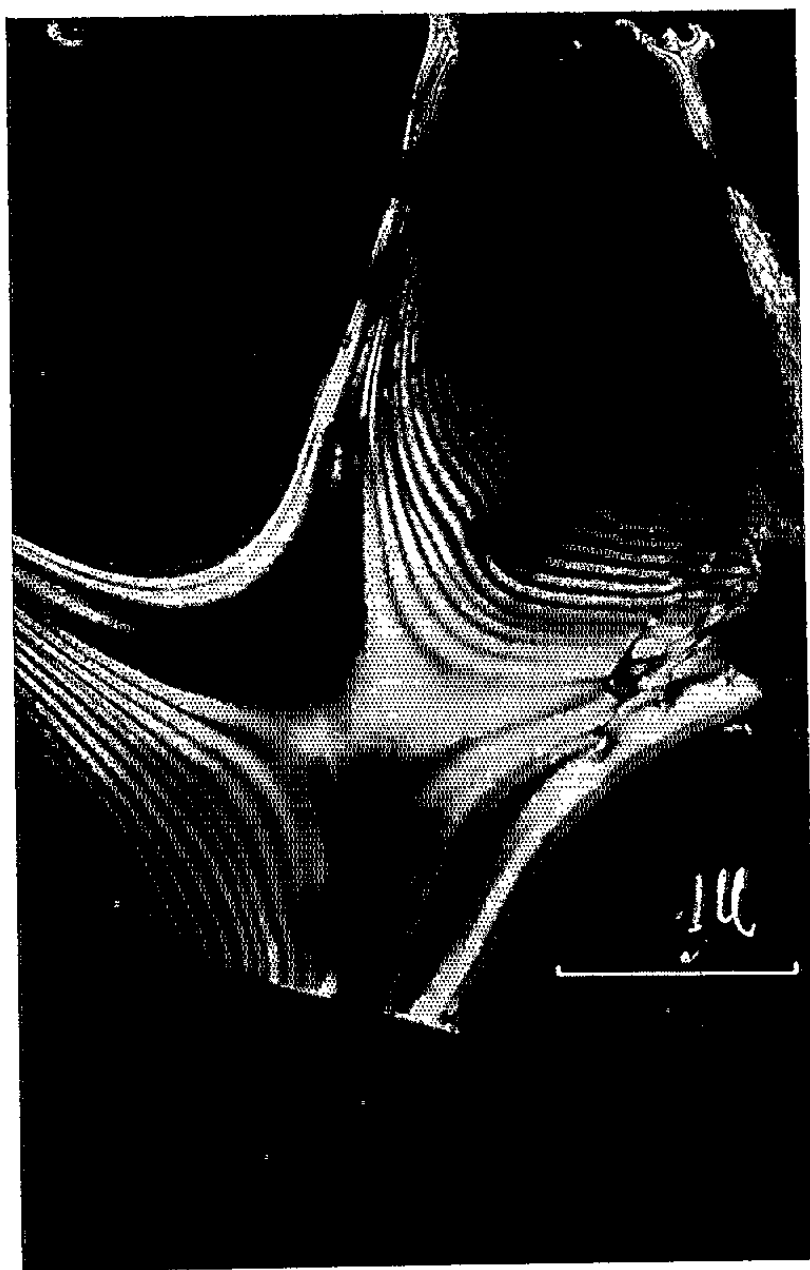


Fig. 23. — Acier inoxydable (champ sombre).



Fig. 24. — Acier inoxydable (champ clair).

Les figures 17 et 18 (V = 1 000 kV), reproduisent la même région d'une lame d'acier inoxydable observée successivement en champ sombre et en champ clair. On y voit, nettement dessinés, les contours des franges d'extinction avec des figures de diffraction caractéristiques.

La photographie 19 (V = 750 kV), montre de très belles dislocations dans l'acier inoxydable, avec un empilement de ces dislocations vers le bord du grain.

Quant à la figure 20 (V = 750 kV), elle représente une région particulièrement riche en dislocations en forme d'hélices, dans un alliage aluminium-cuivre.

Enfin les quatre photographies 21, 22 ,23 et 24, (V = 1 000 kV), montrent d'abord en champ clair, puis en champ sombre, des images de courbes d'extinction, avec leurs figures de diffraction, d'un échantillon d'acier inoxydable.

Ces diverses images s'obtiennent maintenant au Laboratoire de façon courante.

Nous nous sommes volontairement limités, dans cette Note, à la présentation d'un ensemble de résultats. L'interprétation de certains aspects particuliers des images obtenues nécessite des commentaires plus abondants, et nous y reviendrons ultérieurement.

Notre microscope rendra certainement de grands services dans les recherches métallographiques concernant les métaux lourds et leurs alliages.

D'autre part, nous nous proposons d'étudier *le mouvement des dislocations* au sein d'un métal : on sait tout l'intérêt que cela présente pour l'interprétation des déformations plastiques du métal.

La microscopie électronique prend donc en ce moment un nouvel essor dans un domaine qui, jusqu'ici, lui restait interdit.

Il n'y a pas de doute que la microscopie électronique à très haute tension permettra de résoudre de nombreux problèmes intéressant à la fois la physique du métal et la métallurgie elle-même.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) G. Dupouy, F. Perrier et L. Durrieu, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2836; G. Dupouy, F. Perrier et R. Fabre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 627.

(2) H. Mahl, *Z. Tech. Phys.*, 21, 1940, p. 17; 22, 1941, p. 33; *Metall. Wiss. Tech.*, 1941, p. 182.

(3) D. E. Bradley, *Brit. J. App. Phys.*, 5, 1954, p. 65; J. Nutting, E. Smith, *J. App. Phys.*, 7, 1956, p. 214; L. Robert, J. Bussat et J. Buzon, *Congrès international de Microscopie électronique*, Ed. *Revue d'Optique*, Paris, 1953, p. 528.

(4) A. Saulnier, *Bull. Microscopie appliquée*, 10, 1960, p. 1.

(5) H. Alexander, *Z. Metallkunde*, 51, n° 4, 1960, p. 202; H. A. Bethe, *Ann. Physik*, 87, 1928, p. 55; J. M. Cowley et A. P. Moodie, *Proc. conf. on electron microscopy*, Delft, 1960, p. 199; C. H. Mc Gillavry, *Physica*, 7, 1940, p. 334; H. Hashimoto, M. Mannani et T. Naiki, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, série A, 253, n° 1033, 1961, p. 459; H. Hashimoto, A. Howie et M. J. Whelan, *Proc. conf. on electron microscopy*, Delft, 1960, p. 207; R. D. Heidenreich, *J. App. Phys.*, 20, 1949, p. 993; P. B. Hirsch, *J. Inst. Metals*, 406, 1959, p. 87; P. B. Hirsch, A. Howie et M. J. Whelan, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, série A, 252, n° 1017, 1960, p. 499; A. Howie et M. J. Whelan, *Proc. conf. on electron microscopy*, Delft, 1960, p. 181 et 194; N. Kato, *J. Phys. Soc. Japon*, 7, 1952, p. 347;

ibid., 7, 1952, p. 406; 8, 1953, p. 350; R. B. NICHOLSON, G. THOMAS et J. NUTTING, *J. Inst. Metals*, 87, 1959, p. 429; H. NIEHRS, *Comptes rendus de la 4e Conférence internationale sur la Microscopie électronique*, Berlin, 1958; M. J. WHELAN, *J. Inst. Metals*, 87, 1959, p. 392.

(6) A. BERGHEZAN et A. FOURDEUX, *J. App. Phys.*, 30, 1959, p. 1913; W. BOLLMANN, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1588; A. FOURDEUX et A. BERGHEZAN, *J. Inst. Metals*, 89, 1960, p. 31; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1462; P. B. HIRSCH, *Proc. conf. on electron microscopy*, Delft, 1960, p. 218; P. B. HIRSCH, R. W. HORNE et M. WHELAN, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 677; A. HOWIE, *Proc. conf. on electron microscopy*, Delft, p. 383; P. A. JACQUET et C. W. WEAVER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1328; P. A. JACQUET, A. R. WEILL et J. C. CALVET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1001; K. R. LAWLESS, L. B. GARMON et H. LEIDHEISER, *Proc. conf. on electron microscopy*, Delft, 1960, p. 396; M. J. MARUNKOWSKI et R. M. FISCHER, *ibid.*, p. 400; P. B. PRICE, *ibid.*, p. 438; G. THOMAS, R. B. BENSON et J. NADEAU, *ibid.*, p. 447; G. THOMAS et M. J. WHELAN, *ibid.*, p. 452; M. J. WHELAN, P. B. HIRSCH, R. W. HORNE et W. BOLLMANN, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 240, 1957, p. 524.

(7) Les auteurs anglo-saxons utilisent le terme « extinction contours » pour désigner ces franges.

(8) V désigne la valeur de la tension accélératrice, non corrigée de l'effet de relativité.

(Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S., Toulouse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le pentaphénylcyclopentadiénol et corps dérivés : dismutation, isomérisations, transformations.* Note (*) de

MM. **Charles Dufraisse, Guy Rio** et **André Ranjon.**

Expériences faisant ressortir une grande mobilité du phényle d'un sommet à l'autre du cycle pentagonal. Passage régulier du carbinol à l'hydrocarbure correspondant, soit par dismutation, soit par deux séries d'intermédiaires, mais alors avec couples de transpositions de types pinacolique et rétropinacolique.

Dans le cadre général de recherches concernant les effets de la résonance sur la couleur des ions [(1) à (4)], en particulier chez les sels colorés triarylpropargyliques (1), triarylallyliques (2) et arylindéniques (3) aminés, comportant des ions imoniums conjugués, nous avions envisagé la conjugaison entre ion imonium et enchaînement cyclopentadiénique.

L'étude, entreprise sur des pentaarylcyclopentadiénols diméthylaminés, récemment décrits par Aubry (5), avait pour objet de former avec les acides des ions imoniums du type I. Elle fut bientôt interrompue (6), l'interprétation des faits observés s'étant rapidement avérée insoluble.

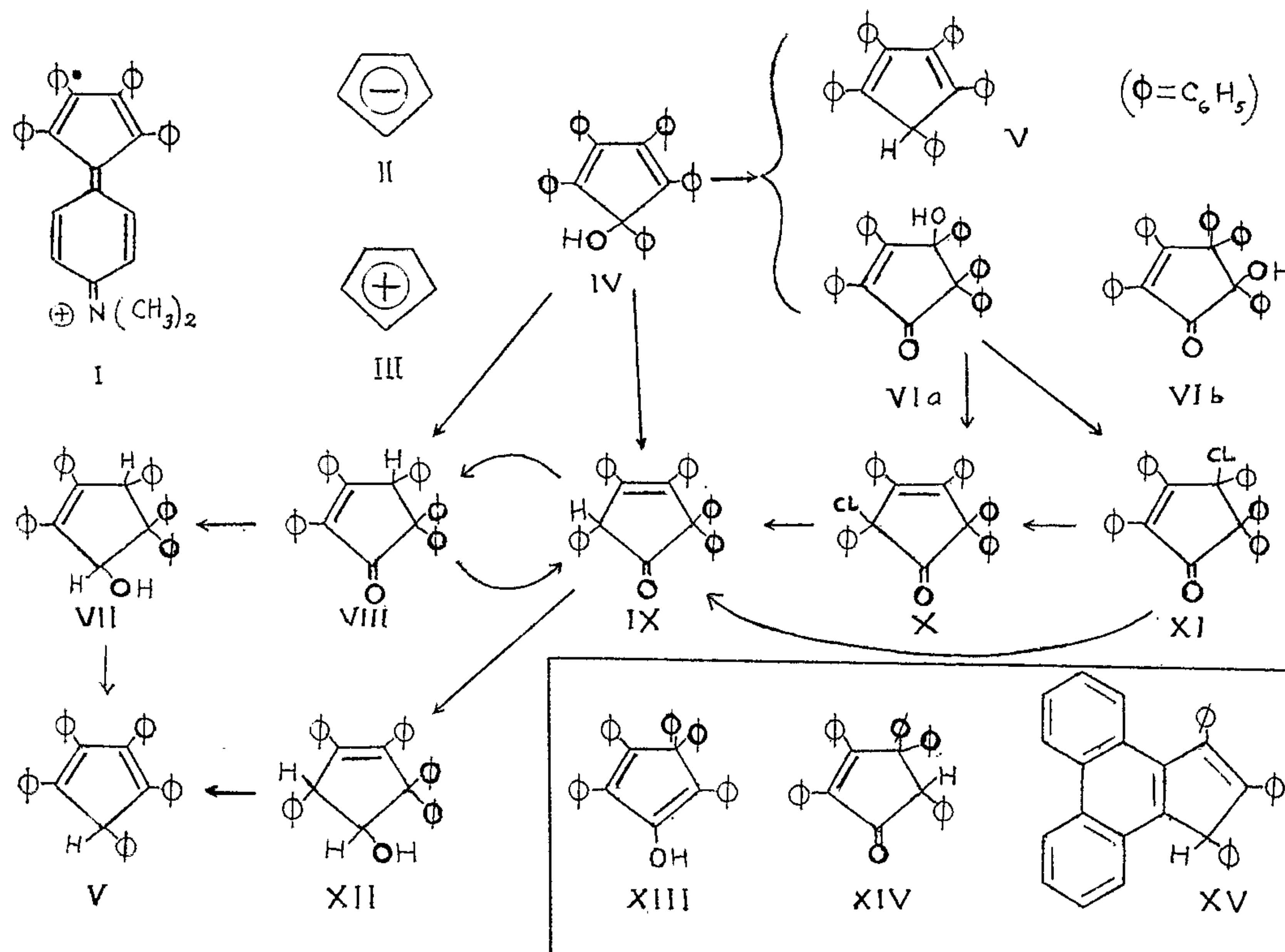
A première vue, les complications sont à rapporter à l'instabilité du carbocation cyclopentadiénylium, III, certainement beaucoup moins stable que le carbanion correspondant, II, en raison de la règle de Hückel, d'après laquelle les polyènes monocycliques conjugués plans les plus stables comportent $4n + 2$ électrons π (pour II : $n = 1$).

En vue de reprendre la question sur de nouvelles bases, il nous a paru nécessaire de régler tout d'abord la question de l'action des acides sur le carbinol tête de série, c'est-à-dire sur le pentaphénylcyclopentadiénol lui-même, IV. A cette fin nous avons repris, pour la compléter, la curieuse observation d'Aubry (5b) suivant laquelle une simple ébullition en acide acétique aiguisé d'acide sulfurique transforme par réduction le diénol IV, jusqu'à un taux aussi élevé que 45 %, en l'hydrocarbure correspondant, V, avec production, en contrepartie (35 %), d'un « corps oxygéné » ($C_{35}H_{26}O_2$, F_{inst} 228-230°, jaune pâle), resté indéterminé (7). Une Note récente de Breslow et Chang (8) nous incite à publier dès maintenant nos premiers résultats.

Ces auteurs démontrent que l'halochromie développée par la dissolution du même diénol IV en acide sulfurique concentré n'est pas, comme l'avaient supposé Ziegler (9), puis Bloom (10), due au carbocation III, trop peu stable comme il était à présumer. Ils constatent la transformation immédiate, à froid, en un mélange contenant 25 % de pentaphénylcyclopentadiène, V, produit de réduction simple du diénol, 48 % d'un autre hydrocarbure, XV, issu d'une déshydratation (avec cyclisation), et 5 % d'une cétone (F 194-195°), IX, résultant d'une isomérisation. Cette cétone est le motif principal du présent exposé, bien que, en dépit de l'analogie

des origines, elle soit différente de notre « corps oxygéné » : nous avons dû, en effet, l'utiliser en vue d'étayer la constitution cétolique VI, trouvée pour celui-ci.

Ainsi, les deux réactions de l'acide sulfurique sur le diénol aboutissent à des résultats fort divergents. Si les deux, en effet, donnent chacune, et en proportions relativement élevées (respectivement 45 et 25 %), le produit de réduction simple qu'est le pentaphénylcyclopentadiène, V, celle de Breslow revient surtout (48 %) à une déshydratation (hydrocarbure cyclisé XV), à côté d'un peu (5 %) d'isomérisation (cétone IX), alors que celle d'Aubry consisterait, presque pour sa totalité, en une dismutation (45 % d'hydrocarbure de réduction, V, et 35 % d'hydroxycétone d'oxydation, VI). De plus, si l'on considère les deux cétones, il est remarquable qu'elles ne coexistent par aucune des deux techniques, avec cette singularité supplémentaire dans leur production que la réaction génératrice douce, c'est-à-dire l'isomérisation, est due au réactif fort (H_2SO_4 concentré), tandis que la forte, c'est-à-dire l'oxydation surajoutée à l'isomérisation, est le fait du réactif doux (H_2SO_4 dilué à 1 % en acide acétique).



Pour confirmer nos vues sur la constitution de notre produit nous avons, justement, passé par la cétone IX, que nous connaissions dès longtemps d'après son obtention antérieure par Allen et van Allan [11] dans l'isomérisation thermique du diénol IV. Nous avions reconnu alors que, d'après les spectres infrarouge et ultraviolet, le corps devait avoir, non pas la

formule XIII, attribuée par ces auteurs, mais la formule IX, sans conjugaison entre la fonction cétone et la double liaison, fait pour lequel nous venons d'être devancés par la publication de Breslow ([8]).

Nous nous étions ainsi trouvés alors dans la nécessité de reprendre pour notre compte l'étude de l'isomérisation thermique du diénol et des structures des corps qui en résultent. Les natures de ceux-ci dépendent des températures de chauffage et aussi de conditions qu'il n'a pas encore été possible de préciser. Ainsi Allen ([11]) obtient à 300° (sous vide) une cétone (F 164°) et, à la « distillation » du diénol, un isomère (F 189°). De notre côté, c'est à 300° que nous observons la production de l'isomère à point de fusion inférieur (F_{inst} 169-170° au lieu de 164° d'après Allen, l'écart étant dû à l'emploi par nous de la méthode au bloc Maquenne). L'autre isomère (F_{inst} 194-195°, pour 189° d'après Allen) se prépare, au contraire, à la température relativement basse de la fusion (177-178°). Enfin, en maintenant la masse à une température intermédiaire (220°) nous avons isolé, en plus des deux cétones déjà connues, VIII et IX, un corps nouveau, qui est un troisième isomère ($C_{35}H_{26}O$, F_{inst} 214-215°, incolore).

Nous obtenons aussi le premier isomère (F_{inst} 194-195°) par une voie détournée, qui est le passage par notre cétol VI. On y arrive par l'intermédiaire d'une paire de dérivés chlorés, isomères, résultant de l'estérification, respectivement, par le chlorure de thionyle seul ($C_{35}H_{25}OCl$, F_{inst} 174-176°, incolore), ou bien par le complexe chlorure de thionyle-pyridine en éther ($C_{35}H_{25}OCl$, F_{inst} 145-147°, jaune franc).

La spectrographie et la considération des conditions des estérifications permettent d'ores et déjà d'attribuer, avec grande vraisemblance, une structure à chacun des trois corps.

Pour les cétochlorures, les spectres infrarouges, un peu compliqués, ne se prêtent pas à une interprétation simple. Par contre, les ultraviolets permettent une conclusion catégorique. Le premier cétochlorure (F_{inst} 174-176°) ne présente pas de conjugaison entre le carbonyle et la double liaison (pas de maximum d'absorption au-dessus de 2 200 Å), il doit alors avoir la formule X. Par suite, son isomère (F_{inst} 145-147°) doit se voir assigner la formule XI, d'une part, en raison de sa facile transformation en X par migration allylique, se produisant déjà spontanément dès la température ordinaire, et, d'autre part, en raison de la conjugaison manifestée nettement par le spectre ultraviolet [λ_{max} 2 430 Å (log ε 4,46), 2 900 Å (4,20), $\sim$ 3 500 Å (3,87)].

Quant au cétol lui-même, son carbonyle est sûrement α-éthylénique d'après les spectres ultraviolet, aussi bien qu'infrarouge [λ_{max} 2 400 Å (log ε 4,46), 2 920 Å (4,17), inflexion vers 3 340 Å (4,0); ν (OH) $\sim$ 3 540 cm^{-1}, $\sim$ 2 900 cm^{-1}; ν (C=O) 1670 cm^{-1}]. On pourrait certes hésiter pour lui entre les formules VI *a* et VI *b*, mais son estérification en cétochlorure XI (F_{inst} 145-147°) par un réactif ($SOCl_2$-pyridine)

évitant habituellement les migrations anionotropiques [*voir* spécialement à ce sujet : Ranjon ([12])] donne la préférence à la structure correspondant à XI, c'est-à-dire VI *a*.

La réduction des deux cétochlorures (aluminium amalgamé) donne uniquement la cétone F_{inst} 194-195°. Il ne peut donc être question de déduire de celles des cétochlorures les structures des deux cétones éthyléniques simples. Toutefois les sorts de celles-ci peuvent être réglés indépendamment par le même procédé que pour les cétochlorures eux-mêmes.

Tout comme ci-dessus, l'absence de conjugaison du carbonyle chez la cétone, F_{inst} 194-195° [λ_{max} 2 610 Å (log ε 4,12); ν (C=O) 1 740 cm^{-1}] assigne à celle-ci la formule IX, correspondant à la structure X du cétochlorure non conjugué. Ainsi, les phényles géminés se trouvent au voisinage immédiat du carbonyle, c'est-à-dire en α, et non pas en β. La formation de la cétone, à partir du diénol IV, résulte donc d'une transposition du type pinacolique ordinaire, c'est-à-dire avec migration du phényle en α et non pas en β, comme l'avait imaginé Allen pour admettre la formule inexacte XIII.

En ce qui concerne la cétone isomère (F_{inst} 169-170°), dont le carbonyle, lui, est réellement conjugué [λ_{max} 3 040 Å (log ε 4,06); ν (C=O) 1 670 cm^{-1}], sa formule pourrait, à la rigueur, être XIV, celle qu'Allen avait proposée ([11]). Malheureusement, la facilité du passage de l'un à l'autre des deux corps, par l'action, respectivement, des acides ou des bases ([11]), n'est guère compatible avec un double changement de squelette carboné et surtout quand ce double changement comporte chaque fois pour un phényle une migration aussi inusuelle que d'α en β d'un carbonyle et *vice versa*. Dans ces conditions, nous proposons pour le deuxième isomère (F_{inst} 169-170°) la formule VIII, qui garde la gémination α des phényles, et avec laquelle l'isomérisation résulte simplement de la migration allylique du proton. Quant à la formule avec gémination en β des phényles, XIV, elle reste disponible pour un troisième isomère, éventuellement pour celui, F_{inst} 214-215°, qui est en cours d'étude.

Une possibilité s'offrait de confirmer la gémination en α des phényles, admise pour les deux cétones VIII et IX. L'une et l'autre, en effet, suggèrent l'idée d'une transposition rétropinacolique normale, devant ramener les phényles à la répartition uniforme sur les cinq sommets qu'ils avaient dans le diénol initial, IV. Cette opération a été réalisée par passage ($LiAlH_4$) aux alcools secondaires, $C_{35}H_{28}O$, l'un F_{inst} 212-214°, VII, correspondant à la cétone F_{inst} 169-170°, VIII, l'autre F_{inst} 188-190°, XII, correspondant à l'isomère F_{inst} 194-195°, IX. Les deux corps se déshydratent en pentaphényl-1.2.3.4.5 cyclopentadiène, V, l'hydrocarbure symétrique correspondant au diénol IV. A l'appui des formules adoptées pour les alcools, il était à prévoir que la déshydratation serait plus facile avec le corps VII (F_{inst} 212-214°), dont l'hydroxyle, en position allylique, s'annonçait comme devant être plus mobile que celui de l'isomère XII (F_{inst} 188-190°),

de type isopropylique. C'est, effectivement, ce qu'on observe : le premier abandonne son eau à l'ébullition de l'acide acétique très légèrement sulfurique, tandis que le second doit être chauffé dans l'acide *p*-toluènesulfonique fondu, sans diluant.

La cascade des transformations décrites revient, en définitive, à réduire par deux voies distinctes le cyclopentadiénol IV en l'hydrocarbure de même squelette V, mais chaque fois, après un couple de transpositions inverses.

Le tout forme un ensemble cohérent où les structures des corps s'épaulent mutuellement. Néanmoins, en toute rigueur, on ne peut pas dire que l'édifice soit inébranlable, à cause de la remarquable mobilité des phényles qui ressort de cette étude. En particulier, dans les transformations où le squelette carboné paraît être maintenu intact, rien ne prouve qu'il n'y a pas eu de transposition. Ainsi la réduction, directe en apparence, du diénol IV en son hydrocarbure V, dans la réaction d'Aubry et dans celle de Breslow, pourrait fort bien résulter, comme dans nos propres séquences, d'une paire de réarrangements pinacolique et rétro. De même, il n'y a pas de preuve absolue à l'encontre de l'éventualité, du moins dans certains cas, d'une migration du phényle en β par rapport au carbonyle. Peut-être des essais en cours nous permettront-ils d'apporter quelque argument à l'abri de cette suspicion.

En tout cas, une conclusion nette s'impose dès maintenant, c'est l'obligation de tenir compte, pour l'étude projetée des colorants cyclopentadiéniques, des surprenants effets de l'acidification dans cette série.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et P. BARBIERI, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1043.

(2) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et P. BARBIERI, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1977; CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE, P. BARBIERI et B. GOFFINET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 22.

(3) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et B. GOFFINET, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1349; B. GOFFINET, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1953.

(4) CH. DUFRAISSE, G. RIO, Y. FELLION et J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 32.

(5a) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170.

(5b) J. AUBRY, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1957.

(6) CH. DUFRAISSE et J. AUBRY, résultats non publiés.

(7) Il se fait, en outre, de petites quantités d'un troisième corps laissé provisoirement de côté.

(8) R. BRESLOW et H. W. CHANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3727.

(9) K. ZIEGLER et B. SCHNELL, *Liebigs Annalen*, 445, 1925, p. 266.

(10) S. M. BLOOM et A. P. KRAPCHO, *Chem. Ind.*, 1959, p. 882.

(11) C. F. H. ALLEN et J. A. VAN ALLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1384.

(12) A. RANJON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1834.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les solutions de l'équation fonctionnelle* $f(x+1) = \varphi(x) f(x)$. Note (*) de M. **Jean Anastassiadis**, présentée par M. Paul Montel.

Dans un travail précédent [1] nous avons démontré le théorème suivant :

Une fonction $f(x)$, *définie pour* $x > 0$, *se confond avec* $\Gamma(x)$, *si* $f(x)$ *vérifie les conditions suivantes :*

I. $f(x+1) = x f(x)$;

II. $(e/x)^x f(x)$ *est décroissante pour* $x > 0$;

III. $f(1) = 1$.

Considérons maintenant l'équation

$$f(x+1)=\varphi(x)f(x) \quad [2], \tag{1}$$

où $\varphi(x)$ est une fonction définie, positive, continue et logarithmiquement concave (resp. convexe) pour $x > 0$ [3], telle que

$$\left\{\begin{array}{l} \lim\limits_{x\to\infty}\left[\dfrac{\varphi(x+h)}{\varphi(x)}\right]^x = k^h \qquad (k=\text{Cte},\ k>0), \\ \left[\dfrac{\varphi(x+1)}{\varphi(x)}\right]^{x+1} \geqq k \quad (\text{resp.} \leqq k) \qquad \text{pour} \quad h>0. \end{array}\right. \tag{2}$$

On peut démontrer sans peine qu'il existe une fonction $G(x)$:

$$G(x)=\lim_{n\to\infty} f_n(x) \equiv \lim_{n\to\infty}\frac{(\varphi(1))_n\varphi(n)}{(\varphi(x))_{n+1}}, \tag{3}$$

où nous avons posé pour abréger :

$$\left\{\begin{array}{ll} (\varphi(x))_n=\varphi(x)\varphi(x+1)\ldots\varphi(x+n-1) & (n=1, 2, \ldots), \\ (\varphi(x))_0=1. \end{array}\right. \tag{4}$$

On peut maintenant démontrer le théorème :

Une fonction $f(x)$, *définie pour* $x > 0$, *se confond avec* $G(x)$, si $f(x)$ *vérifie les conditions suivantes :*

I. $f(x+1) = \varphi(x) f(x)$;

II. $[k/\varphi(x)]^x f(x)$ *est décroissante (resp. croissante) pour* $x > 0$;

III. $f(1) = 1$.

Supposons que $\varphi(x)$ soit, par exemple, logarithmiquement concave pour $x > 0$.

Grâce à la condition I, il suffit de démontrer le théorème pour $0 < x \leqq 1$; de la même condition, on tire

$$\left\{\begin{array}{ll} f(x+n)=(\varphi(x))_n f(x) & (n \text{ entier naturel}), \\ f(n+1)\ =(\varphi(1))_n. \end{array}\right. \tag{5}$$

D'autre part, on tire des inégalités

$$n < n + x \leqq n + 1,$$

grâce à la condition II, la relation

$$\left[\frac{k}{\varphi(n)}\right]^n f(n) \geqq \left[\frac{k}{\varphi(n+x)}\right]^{n+x} f(n+x) \geqq \left[\frac{k}{\varphi(n+1)}\right]^{n+1} f(n+1),$$

ou bien, compte tenu des relations (5),

$$\frac{\varphi(n+x)^{n+x}}{\varphi(n)^n k^x} \frac{(\varphi(1))_{n-1}}{(\varphi(x))_n} \geqq f(x) \geqq \frac{k\varphi(n+x)^{n+x}}{\varphi(n+1)^{n+1} k^x} \frac{(\varphi(1))_n}{(\varphi(x))_n}.$$

Cette inégalité étant valable quel que soit l'entier naturel n, reste valable si l'on remplace au premier membre $n - 1$ par n; on a alors

$$F_n(x) \geqq f(x) \geqq F_n(x)\, k \left[\frac{\varphi(n+x)}{\varphi(n+x+1)}\right]^{n+x+1},$$

où nous avons posé

$$F_n(x) = f_n(x) \frac{\varphi(n+x+1)^{n+x+1}}{\varphi(n)^x \varphi(n+1)^{n+1} k^x},$$

$f_n(x)$ désignant la fonction définie par (3). Mais, grâce aux relations (2),

$$\left[\frac{\varphi(n+x)}{\varphi(n+x+1)}\right]^{n+x+1}$$

est toujours plus petit que $1/k$ et tend vers $1/k$ quand $n \to \infty$; on a donc

$$f(x) = \lim_{n\to\infty} F_n(x).$$

D'autre part, on vérifie aisément, compte tenu de (2),

$$\lim_{n\to\infty} F_n(x) = \lim_{n\to\infty} f_n(x) \lim_{n\to\infty} \left[\frac{\varphi(n+x+1)}{\varphi(n+1)}\right]^{n+1} \times \lim_{n\to\infty} \left[\frac{\varphi(n+x+1)}{\varphi(n)}\right]^x \frac{1}{k^x} = G(x) k^x . 1 . \frac{1}{k^x} = G(x).$$

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) J. Anastassiadis, *Bull. Sc. math.*, 2e série, 81, 1957, p. 116-118.

(2) *Voir* le très intéressant Mémoire de W. Krull, *Math. Nachr.*, 1, 1948, p. 365-376; *voir* aussi A. Dinghas, *Math. Phys. Semesterberichte*, 6, 1959, p. 245-252.

(3) On peut supposer que $\varphi(x)$ soit logarithmiquement concave ou convexe pour $x > M$, où M est un nombre positif aussi grand qu'on veut.

ALGÈBRE. — *La résiduation faible.* Note (*) de M. **Pierre Grillet**, présentée par M. Jean Leray.

Nous définissons de nouvelles opérations sur l'ensemble des parties d'un groupoïde G et étudions leurs premières propriétés.

Étant données deux parties A, B, de G, nous appelons *résiduel faible à droite de* A *par* B le sous-ensemble $A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B$ de G défini par

(1) $$A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B = \{x;\ x \in G,\ Bx \text{ rencontre } A\}.$$

Nous considérons aussi le résiduel faible à gauche :

(1′) $$A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B = \{x;\ x \in G,\ xB \text{ rencontre } A\}.$$

Les règles du calcul sur les résiduels faibles sont les suivantes. Il est évident, à partir de (1), que

(2) $$\begin{cases} A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B = \displaystyle\bigcup_{(a,b)\in A\times B} (a \mathbin{.\cdot^{\cdot}} b), \\ A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B = \displaystyle\bigcup_{(a,b)\in A\times B} (a \mathbin{^{\cdot}\cdot .} b). \end{cases}$$

Ceci entraîne : l'isotonie, à droite et à gauche, des deux opérations

(3) $$A \subseteq A' \text{ et } B \subseteq B' \Rightarrow A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B \subseteq A' \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B, \qquad A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B \subseteq A' \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B'$$

et aussi, pour tout couple $(A_\iota)_{\iota\in I}$ $(B_\lambda)_{\lambda\in L}$ de familles de parties de G, la distributivité par rapport à l'union

(4) $$\begin{cases} \left(\displaystyle\bigcup_{\iota\in I} A_\iota\right) \mathbin{.\cdot^{\cdot}} \left(\displaystyle\bigcup_{\lambda\in L} B_\lambda\right) = \displaystyle\bigcup_{(\iota,\lambda)\in I\times L} (A_\iota \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B_\lambda), \\ \left(\displaystyle\bigcup_{\iota\in I} A_\iota\right) \mathbin{^{\cdot}\cdot .} \left(\displaystyle\bigcup_{\lambda\in L} B_\lambda\right) = \displaystyle\bigcup_{(\iota,\lambda)\in I\times L} (A_\iota \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B_\lambda). \end{cases}$$

On a toujours, si B est non vide :

(5) $$A \mathbin{.\cdot} B \subseteq A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B, \qquad A \mathbin{\cdot .} B \subseteq A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B.$$

On a même, si B est réduit à un élément

(6) $$A \mathbin{.\cdot} B = A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B, \qquad A \mathbin{\cdot .} B = A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B.$$

Si la loi de G est associative, on vérifie sans peine les propriétés supplémentaires suivantes :

(7) $$(A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B) \mathbin{.\cdot^{\cdot}} C = A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} BC, \qquad (A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B) \mathbin{^{\cdot}\cdot .} C = A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} CB,$$

(8) $$(A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B) \mathbin{^{\cdot}\cdot .} C = (A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} C) \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B.$$

Enfin, si G est un groupe, les résiduels faibles ont une expression simple, à savoir

(9) $A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B = B^{-1}A$, $A \mathbin{^{\cdot}\cdot .} B = AB^{-1}$, où $B^{-1} = \{x;\, x \in G,\, x^{-1} \in B\}$.

La résiduation faible possède quelques propriétés vis-à-vis des relations d'équivalence compatibles de G. Tout d'abord

$$A.\cdot B = A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B \Leftrightarrow B \text{ est indivisible pour } \mathcal{R}_A$$

$\mathcal{R}_A$ désignant l'équivalence principale à droite associée à A ([1]). Cela résulte clairement de (6) et des égalités

$$A.\cdot B = \bigcap_{b \in B} (A.\cdot b), \qquad A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} B = \bigcup_{b \in B} (A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} b).$$

Si la loi de G est associative, un complexe A de G est classe pour une équivalence compatible à droite si et seulement si

$$A.\cdot A = A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} A.$$

En effet soit $\mathcal{S}_A$ l'équivalence dont les classes sont A et G — A; considérons $\mathcal{R}'_A = \mathcal{R}_A \cap \mathcal{S}_A$. $\mathcal{R}'_A$ est compatible à droite, car soient $x, y, z \in G$ tels que $x \mathcal{R}'_A y$; on a $xz \mathcal{R}_A yz$ puisque $\mathcal{R}_A$ est compatible à droite et $xz \mathcal{S}_A yz$ puisque $x \mathcal{R}_A y$. $\mathcal{R}'_A$ est la plus grande équivalence compatible à droite pour laquelle A soit saturé, parce que si $\mathcal{R}$ est une équivalence qui possède ces propriétés, $\mathcal{R} \subseteq \mathcal{R}_A$ et $\mathcal{R} \subseteq \mathcal{S}_A$, et que A est saturé pour $\mathcal{R}'_A$. Par suite A est classe pour une équivalence compatible à droite si et seulement si A est indivisible pour $\mathcal{R}'_A$, c'est-à-dire indivisible pour $\mathcal{R}_A$, c'est-à-dire si et seulement si $A.\cdot A = A \mathbin{.\cdot^{\cdot}} A$.

Les propriétés (2) et (3) de la résiduation faible permettent de l'appliquer à certains problèmes d'élimination.

Exemple 1. — Soit H un complexe de G; éliminer a et x entre les relations : $ax \in H$, $ay \in H$, $bx \in H$ $(a, b, x, y \in G)$.

On a

$$x \in H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} b, \qquad a \in H \mathbin{^{\cdot}\cdot .} x, \qquad \text{d'où} \qquad a \in H \mathbin{^{\cdot}\cdot .} (H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} b);$$

et

$$y \in H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} a, \qquad \text{d'où} \qquad y \in H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} (H \mathbin{^{\cdot}\cdot .} (H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} b)).$$

Réciproquement cette relation entraîne $(\exists a \in H \mathbin{^{\cdot}\cdot .} (H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} b))\, y \in H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} a$ et $(\exists x \in H \mathbin{.\cdot^{\cdot}} b)\, a \in H \mathbin{^{\cdot}\cdot .} x$ d'après (2) donc $(\exists a, x \in G)$ $ax \in H$, $ay \in H$, $bx \in H$.

Exemple 2. — Un complexe U de G est dit unitaire à droite quand $xu \in U$, $u \in U \Rightarrow x \in U$. D'où, par élimination de u : $U \mathbin{^{\cdot}\cdot .} U \subseteq U$, propriété caractéristique d'un complexe unitaire à droite.

Exemple 3. — Un complexe F de G est dit fort quand

$$ax \in F, \quad ay \in F, \quad bx \in F \Rightarrow by \in F.$$

D'où, par élimination de a et x, la caractérisation

$$(11) \qquad \bigcup_{b \in G} (b(F \,.\!\cdot^{\cdot}\, (F \,^{\cdot}\!\cdot\!. \,(F \,.\!\cdot^{\cdot}\, b)))) \subseteq F.$$

Si la loi de G est associative et si A et B sont deux parties de G, nous appelons *résiduel faible bilatère de* A *par* B le sous-ensemble $A \cdots B$ de $G \times G$ défini par

$$A \cdots B = \{(x, y)\,;\, x, y \in G,\ xBy \text{ rencontre } A\}.$$

La résiduation bilatère possède les propriétés (2), (3), (4), (5), (6). Toutefois ce n'est pas une loi de composition interne et l'on ne peut l'appliquer à l'élimination.

Néanmoins on vérifiera sans peine que les propriétés de la résiduation faible à droite vis-à-vis des équivalences compatibles à droite s'étendent à la résiduation bilatère, à condition que $\mathcal{R}_A$ désigne l'équivalence principale bilatère associée à A (2) et $\mathcal{R}'_A$, l'intersection de $\mathcal{R}_A$ et des trois équivalences principales (à droite, à gauche, bilatère) associées à A. En particulier un complexe A de G est classe pour une équivalence compatible des deux côtés si et seulement si il est indivisible pour les trois équivalences principales associées, c'est-à-dire si et seulement si

$$A \,.\!\cdot A = A \,.\!\cdot^{\cdot}\, A, \qquad A \cdot\!. A = A \,^{\cdot}\!\cdot\!.\, A \quad \text{et} \quad A \cdot\!\cdot A = A \cdots A \ (^3).$$

(*) Séance du 20 novembre 1961.
(1) P. Dubreil, *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, 63, n° 3 1941.
(2) R. Croisot, *J. Math. pures et appl.*, (9), 36, 1957, p. 373-417.
(3) M. Teissier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1987.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Le problème de Cauchy pour les équations hyperboliques quasi linéaires et non linéaires.* Note (*) de M. **Philippe-A. Dionne**, présentée par M. Jean Leray.

Les résultats qu'énonce une Note précédente ([1]) permettent de résoudre le problème de Cauchy quasi linéaire, puis non linéaire, pour des opérateurs hyperboliques du type de S. L. Sobolev, en précisant les résultats antérieurs de I. Petrowsky ([3]) et J. Leray ([2]).

Soient X une bande $0 \leqq x_1 \leqq T$ d'un espace euclidien de dimension l, Y un ouvert de $\mathbf{R}^r$ et $S = S(t)$, l'hyperplan $x_1 = t$. Les notations et définitions de la Note ([1]) sont conservées.

1. *Espaces de fonctions et d'opérateurs du type de Sobolev.* — Soit $f[x, y]$ une fonction numérique définie dans $X \times Y$ et ayant des fonctions dérivées d'ordres $\leqq \mu$, au sens de la théorie des distributions.

$V^{(\mu)}_{p,\infty}(X, Y)$ désignera l'espace de Banach des fonctions f telles que

$$\sup_{y \in Y} |D^\beta_x D^\gamma_y f[x, y]| \in L_p(X), \qquad \text{quand} \quad |\beta| + |\gamma| \leqq \mu.$$

$W^{(\mu)}_{p,\infty}(X, Y)$ désignera l'espace de Banach des fonctions f telles que

$$\sup_{y \in Y} |D^\gamma_y f| \in L_\infty(X); \qquad \sup_{y \in Y} |D^\beta_x D^\gamma_y f| \in L_p(X), \qquad \text{quand} \quad 0 < |\beta|, \quad |\beta| + |\gamma| \leqq \mu.$$

$\mathcal{W}^{(\mu)}_{p,\infty}(X, Y, m+1)$ désignera l'espace de Banach des opérateurs différentiels linéaires d'ordres $\leqq m+1$:

$$a[x, y, D] = \sum_{|\alpha|=0}^{m+1} a_\alpha[x, y] D^\alpha,$$

tels que

$$a_\alpha \in W^{(\mu)}_{p,\infty} \cap W^{(1)}_{\infty,\infty} \qquad \text{pour} \quad |\alpha| = m+1,$$
$$a_\alpha \in V^{(\mu)}_{p,\infty} \qquad \text{pour} \quad |\alpha| \leqq m.$$

2. *Théorème de substitution.* — Ce théorème précise et élargit un théorème de Sobolev ([4]).

Supposons :

$$1 < p, \qquad \mu \leqq M, \qquad l - 1 < (M-1)p.$$

Soit une application $y(x) : X \to Y$ *telle que*

$$\sup_{0 \leqq t \leqq T} \| D^\mu y, S(t) \|_p < +\infty.$$

Alors, en substituant $y(x)$ *à* y *dans* $f[x, y]$ *ou* $a[x, y, D]$, *on obtient*

$$f[x, y(x)] \in V^{(\mu)}_p(X) \qquad \text{si} \quad f[x, y] \in V^{(\mu)}_{p,\infty}(X, Y);$$
$$f[x, y(x)] \in W^{(\mu)}_p(X) \qquad \text{si} \quad f[x, y] \in W^{(\mu)}_{p,\infty}(X, Y);$$
$$a[x, y(x), D] \in \mathcal{W}^{(\mu)}_p(X, m+1) \qquad \text{si} \quad a[x, y, D] \in \mathcal{W}^{(\mu)}_{p,\infty}(X, Y).$$

Note. — Nous avions d'abord fait des hypothèses inutilement restrictives (en prenant p fonction de $|\gamma|$); L. Gårding nous a signalé que les hypothèses précédentes sont plus simples et plus générales.

3. Le *problème de Cauchy hyperbolique quasi linéaire*, bien posé, d'inconnue $u(x)$:

$$(\mathrm{I})\qquad \begin{cases} a[x, \mathrm{D}^m u, \mathrm{D}]u = b[x, \mathrm{D}^m u] & \text{sur X}, \\ u = w_0, \quad \mathrm{D}_1 u = w_1, \quad \ldots, \quad \mathrm{D}_1^m = w_m & \text{sur } \mathrm{S}_0 : \ x_1 = 0, \end{cases}$$

peut être résolu par approximations successives provenant de la théorie des équations linéaires (1).

Théorème. — *Supposons* $l - 1 < 2(\mu - 1)$ [alors que (2) suppose $l + 2 \leqq \mu$],

$$a \in \mathcal{W}_{2,\infty}^{(\mu)}(\mathrm{X}, \mathrm{Y}, m+1), \qquad b \in \mathrm{V}_2^{(\mu)}(\mathrm{X}, \mathrm{Y}),$$

a régulièrement hyperbolique pour tout $(x, y) \in \mathrm{X} \times \mathrm{Y}$.

$\mathrm{S} : x_1 = t$, *hyperplan régulièrement spatial pour tout*

$$(x, y) \in \mathrm{X} \times \mathrm{Y};$$

$$w_0 \in \mathrm{V}_2^{(m+\mu)}(\mathrm{S}_0), \qquad w_1 \in \mathrm{V}_2^{(m+\mu-1)}(\mathrm{S}_0), \qquad \ldots, \qquad w_m \in \mathrm{V}_2^{(\mu)}(\mathrm{S}_0);$$

la fonction vectorielle $(\mathrm{D}^m w_0, \mathrm{D}^{m-1} w_1, \ldots, w_m)$ *à valeurs dans une partie compacte de* Y.

Conclusion : (I) *admet dans une bande* $\mathrm{B} : 0 \leqq x_1 \leqq \mathrm{T}_\infty$, $0 < \mathrm{T}_\infty \leqq \mathrm{T}$, *une solution et une seule u telle que*

$$u \in \mathrm{V}_2^{(m+\mu)}(\mathrm{B}), \qquad \sup_{0 \leqq t \leqq \mathrm{T}_\infty} \| \mathrm{D}^{m+\mu} u, \mathrm{S} \|_2 < +\infty;$$

$\mathrm{D}^{m+1} u$ *est uniformément continue sur* B.

4. Le *problème de Cauchy hyperbolique non linéaire*, bien posé, d'inconnue $u(x)$:

$$(\mathrm{II})\qquad \begin{cases} e[x, \mathrm{D}^{m+1} u] = 0 & \text{sur X}, \\ u = w_0, \quad \mathrm{D}_1 u = w_1, \quad \ldots, \quad \mathrm{D}_1^{m+1} u = w_{m+1} & \text{sur } \mathrm{S}_0, \end{cases}$$

est réduit par $\partial/\partial x_i$ à un système quasi linéaire du type (I).

Soit $e[x, y]$ une fonction numérique de $x \in \mathrm{X}$ et d'un vecteur $y \in \mathbf{R}^\nu$; y a les composantes y_α où $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_l)$, $|\alpha| \leqq m + 1$. Notons e_x (resp. e_{y_α}) la dérivée partielle de $e[x, y]$ par rapport à la $i^{\text{ième}}$ variable (resp. à y_α).

Théorème. — *Supposons*

$$e_{x_i}, \quad \sum_{|\alpha|=0}^{m+1} e_{y_\alpha} y_\alpha - e \in \mathrm{V}_{2,\infty}^{(\mu)}(\mathrm{X}, \mathrm{Y}),$$

$$e_{y_\alpha} \in \mathrm{W}_{2,\infty}^{(\mu)} \cap \mathrm{W}_{\infty,\infty}^{(1)} \qquad \textit{pour} \quad |\alpha| = m+1,$$

$$e_{y_\alpha} \in \mathrm{V}_{2,\infty}^{(\mu)} \qquad \textit{pour} \quad |\alpha| \leqq m;$$

$$h[x, y, \mathrm{D}] = \sum_{|\alpha|=m+1} e_{y_\alpha} \mathrm{D}^\alpha \ \textit{régulièrement hyperbolique sur } \mathrm{X} \times \mathrm{Y},$$

$S : x_1 = t$, *hyperplan régulièrement spatial pour tout*

$$(x, y) \in X \times Y;$$
$$l - 1 < 2(\mu - 1);$$
$$w_0 \in V_2^{(m+\mu+1)}(S_0), \qquad w_1 \in V_2^{(m+\mu)}(S_0), \qquad \ldots, \qquad w_{m+1} \in V_2^{(\mu)}(S_0);$$

a fonction vectorielle $(D^{m+1} w_0, D^m w_1, \ldots, w_{m+1})$ *à valeurs dans une partiel compacte de* Y *et vérifiant*

$$e[x, D^{m+1} w_0, D^m w_1, \ldots, w_{m+1}] = 0 \quad sur\ S_0.$$

Conclusion : (II) *admet, dans une bande* $B : 0 \leqq x_1 \leqq T'$, *une solution et une seule*

$$u \in V_2^{(m+\mu+1)}(B);$$

on a

$$\sup_{0 \leqq t \leqq T'} \| D^{m+\mu+1} u, S(t) \|_2 < +\infty;$$

$D^{m+2} u$ *est uniformément continue sur* B.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) P.-A. DIONNE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2983.

(2) J. LERAY, *Hyperbolic Differential Equations*, The Institute for Advanced Study, Princeton, 1953.

(3) I. PETROWSKY, *Rec. Math. Moscou*, N. S. 2, 1937, p. 814-868.

(4) S. L. SOBOLEV, *Quelques questions de la théorie des équations aux dérivées partielles non linéaires*, C. I. M. E., Varenna, 1956 (à paraître dans *Monografie Matematiche*).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — G-*structure invariante*. Note (*) de M. **Ngo-van-Que**, présentée par M. Joseph Pérès.

Condition nécessaire et suffisante de l'existence d'une G-structure invariante définie par un tenseur. Invariance du tenseur de structure et conséquences.

Soit V, une variété différentiable et E (V, GL (R, n)), son espace de repères défini par sa structure différentiable.

Définition. — *Une* G-*structure* S (G, H) *sur* V, *c'est la donnée d'un sous-fibré différentiable principal, à groupe structural* G, H (V, G) *de* E.

Dans toute la suite, V désignera une variété analytique homogène $\mathcal{G}/\mathcal{H}$. Rappelons que $\mathcal{G}$ peut être considéré comme un fibré analytique principal sur V, à groupe structural $\mathcal{H}$. Nous pouvons munir $\mathcal{G}$ d'une représentation de fibré analytique f dans E (V, GL (R, n)), représentation de type $\mathcal{R}$, où $\mathcal{R}$ est la représentation linéaire canonique du groupe d'isotropie $\mathcal{H}$.

D'autre part, toute transformation de V se relève en un automorphisme de fibré de E; $\mathcal{G}$ opère donc à gauche sur E, comme un groupe d'automorphisme de fibré analytique, et pour chaque élément g de $\mathcal{G}$, nous noterons l'opération correspondante par K_g.

Définition. — *Étant donnée une représentation* f *de* $\mathcal{G}$ *dans* E, *une* G-*structure* S (G, H) *sur* V *est dite* f-*invariante si* H (V, G) *est tel qu'il existe une représentation* f' *de* $\mathcal{G}$ *dans* H *avec :*

(i) $f = i \circ f'$, *où* i *est l'injection canonique de* H *dans* E;

(ii) f' *de type* $\mathcal{R}'$ *tel que* $\mathcal{R} = j \circ \mathcal{R}'$, *où* j *est l'injection canonique de* G *dans* GL (R, n).

Nous avons les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Pour que la* G-*structure* S (G, H) *soit* f-*invariante, il faut et il suffit que* H (V, G) *contienne* $f(\mathcal{G})$.

Lemme 2. — *Pour que la* G-*structure* S (G, H) *soit* f-*invariante, il faut et il suffit que* H (V, G) *contienne* $f(e)$ (e, *élément neutre de* $\mathcal{G}$) *et que* $\forall g \in \mathcal{G}$, K_g *laisse invariant* H (V, G).

G-*structure définie par un tenseur*. — Lorsque la G-structure S (G, H) est définie par un tenseur [*voir* (1)], nous avons

Proposition 1. — *La* G-*structure* S (G, H), *définie par un tenseur* t, *est* f-*invariante si et seulement si*, $f(e)$ *étant dans* H, *le tenseur* t *est invariant par l'opération de* $\mathcal{G}$: $\forall g \in \mathcal{G}$, $K^*_g t = t$.

En particulier, si $\mathcal{L}$ est le type de t, et $\mathcal{R}(\mathcal{H})$, le groupe linéaire d'isotropie, nous avons

$$\forall h \in \mathcal{R}(\mathcal{H}),\ \mathcal{L}(h)\, t(f(e)) = t(f(e)).$$

Inversement l'existence d'une G-*structure* définie par un tenseur et f-invariante, est déterminée par la proposition suivante :

Proposition 2. — *Soit* $\mathcal{L}$ *une représentation linéaire de* GL (R, n) *dans un espace vectoriel* M, *telle qu'il existe un élément* u *de* M *avec* $\mathcal{L}(h)\, u = u$, *pour tout* h *de* $\mathcal{R}(\mathcal{H})$. *Il existe sur* V *une* G-*structure* S (G, H) f-invariante *définie par un tenseur* t *de type* $\mathcal{L}$.

En effet,

a. Le tenseur t est déterminé par les conditions suivantes :

(i) $t(f(e)) = u$;

(ii) $t(z.g) = \mathcal{L}(g^{-1})\, t(z), \ \forall g \in \mathrm{GL}(\mathrm{R}, n)$;

(iii) $\mathrm{K}_g^* t = t, \ \forall g \in \mathcal{G}$.

b. Posons $\mathrm{K} = \mathrm{GL}(\mathrm{R}, n) \times \mathcal{G}$, E est difféomorphe à l'espace homogène K/J, où

$$\mathrm{J} = \{(h, k) \in \mathrm{K},\ h = \mathcal{R}(k^{-1}) \text{ et } k \in \mathcal{H}\}$$

L'existence des sections locales analytiques du fibré K sur E, montre que t est une application analytique de E dans M_u,

$$\mathrm{M}_u = \mathcal{L}(\mathrm{GL}(\mathrm{R}, n))\, u, \text{ muni de la structure analytique induite par } \mathrm{GL}(\mathrm{R}, n).$$

Ce qui prouve que H, ensemble des points z de E tels que $t(z) = u$, est un sous-fibré analytique principal de E, à groupe structural, le groupe G,

$$\mathrm{G} = \{g \in \mathrm{GL}(\mathrm{R}, n),\ \mathcal{L}(g)\, u = u\}$$

Et comme H contient évidemment $f(\mathcal{G})$, la G-structure S (G, H) est bien f-invariante.

G-*structure* ω-*réduite*. — Soit ω une forme de connexion dans E (V, GL (R, n)), la G-structure S (G, H) est dite ω-réduite si la forme induite par ω sur H (V, G) est encore une forme de connexion de H (V, G).

Désignons par ψ_ω, la nappe d'holonomie relativement à ω du point $f(e)$, et $\mathcal{G}(\psi_\omega)$ l'orbite de ψ_ω par l'action de $\mathcal{G}$, $\mathcal{G}(\psi_\omega)$ est un sous-fibré principal analytique de E (V, GL (R, n)) [*voir* (2)].

Lemme 3. — *Pour que la* G-*structure* S (G, H) *soit* f-*invariante et* ω-*réduite il faut et il suffit que* H (V, G) *contienne* $\mathcal{G}(\psi_\omega)$.

Lorsque la G-structure S (G, H) est définie par un tenseur t, nous avons le lemme général suivant :

Lemme 4. — *Pour que la* G-*structure* S (G, H) *définie par un tenseur* t *soit* ω-*réduite, il faut et il suffit que*

$$\nabla_\omega t = 0.$$

L'existence de connexion invariante pour laquelle la G-structure S (G, H), f-invariante soit réduite, est déterminée par la proposition suivante due à Wang (3).

PROPOSITION 3. — *Soit* S (G, H), *une* G-*structure* f-*invariante. Il existe une correspondance biunivoque entre les connexions invariantes dans* H (V, G) *et les formes* ϖ *sur l'algèbre de Lie de* $\mathcal{G}$ *telles que :*

(i) ϖ *est à valeurs dans* $\underline{G}$ (*algèbre de Lie de* G);

(ii) $\varpi(\vec{h}) = \mathcal{R}'(\vec{h})$, $\vec{h} \in \underline{\mathcal{H}}$ (*algèbre de Lie de* $\mathcal{H}$);

(iii) $\varpi \circ \mathrm{adj}\,(h) = \mathrm{adj}\,\mathcal{R}'(h) \circ \varpi$.

Tenseur de structure. — H (V, G), l'espace de repères, est muni de sa forme fondamentale θ. Soit ω une connexion sur H (V, G), la torsion correspondante est la forme

$$\Sigma = \nabla_\omega \theta.$$

Désignons par t_Σ, le tenseur associé. Il est facile de voir que si K_g laisse invariant H, K_g laisse invariante la forme fondamentale θ, et alors on a

$$K_g^* t_\Sigma = t',$$

et t' sera le tenseur de torsion $t_{\Sigma'}$ associé à la connexion $K_g^* \omega$ sur H (V, G).

Posons $P = R_n \otimes \Lambda^2 R_n^*$ et A, l'injection canonique de $R_n \otimes R_n^* \otimes R_n^*$ sur P; désignons par

$$M_G = A(\underline{G} \otimes R_n^*)$$

et α la projection canonique de P sur P/M_G.

DÉFINITION. — *Le tenseur de structure associé à la* G-*structure* S (G, H) *est le tenseur* t_s,

$$t_s = \alpha \circ t_\Sigma,$$

où t_Σ *est le tenseur de torsion correspondant d'une connexion* ω *donnée sur* H (V, G).

On démontre que t_s est ainsi déterminé indépendamment de la connexion ω (*voir* 1).

PROPOSITION 4. — *Le tenseur de structure d'une* G-*structure* f-*invariante est invariant :*

$$\forall g \in \mathcal{G}, \qquad K_g^* t_s = t_s.$$

En effet si $t_s = \alpha \circ t_\Sigma$, $K_g^* t = \alpha \circ t_{\Sigma'}$. D'où l'assertion.

COROLLAIRE 1. — *Si le tenseur de structure d'une* G-*structure* S (G, H) f-*invariante, s'annule en un point, il est nul.*

S (G, H) *est alors dit presque intégrable.*

COROLLAIRE 2. — *S'il existe dans* H (V, G) *une connexion dont la torsion soit nulle en un point, la* G-*structure* S (G, H) f-*invariante est presque intégrable.*

En particulier donc, si V est localement symétrique, toute G-structure f-invariante est presque intégrable.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) D. BERNARD, *Thèse*, Paris, 1960.

(2) NGO-VAN-QUE, *Connexion invariante*, Séminaire Ehresmann, 1960-1961.

(3) H. C. WANG, *Nagoya Math. J.*, 13, 1958, p. 1-19.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la représentation adimensionnelle des spectres des fluctuations de vitesse dans un tunnel bidimensionnel à parois parallèles.* Note (*) de Mlle **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons déterminé les spectres unidimensionnels $\theta_{ii,1}$ des fluctuations longitudinales ($i = 1$) et transversales de vitesse ($i = 2, 3$) dans la section $x_1/D = 117,8$ du tunnel décrit dans ([1]), à quinze ordonnées x_2/D environ et aux trois nombres de Reynolds $U_m D/\nu = 57\,500$, $120\,000$ et $235\,000$ $\left(\overline{u}_i^2 = \int_0^\infty \theta_{ii,1}\, dk_1,\ k_1 \text{ composante du nombre d'onde suivant } Ox_1\right)$. Les mesures sont effectuées au moyen d'un anémomètre à intensité constante et d'un analyseur du type hétérodyne qui couvre la gamme de fréquences $20 < N < 16\,500$ Hz; pour $\theta_{11,1}$ les fils ont un diamètre de 1 μ

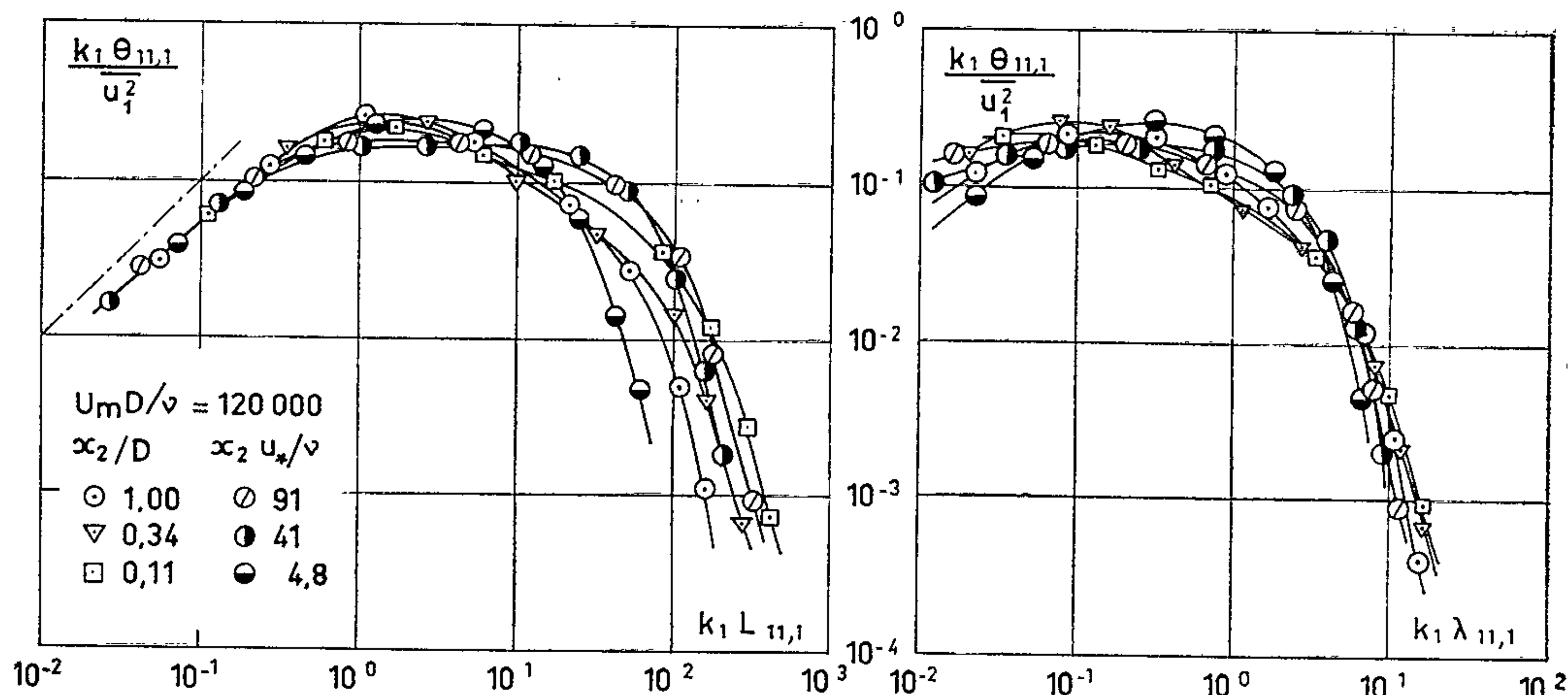


Fig. 1 Fig. 2

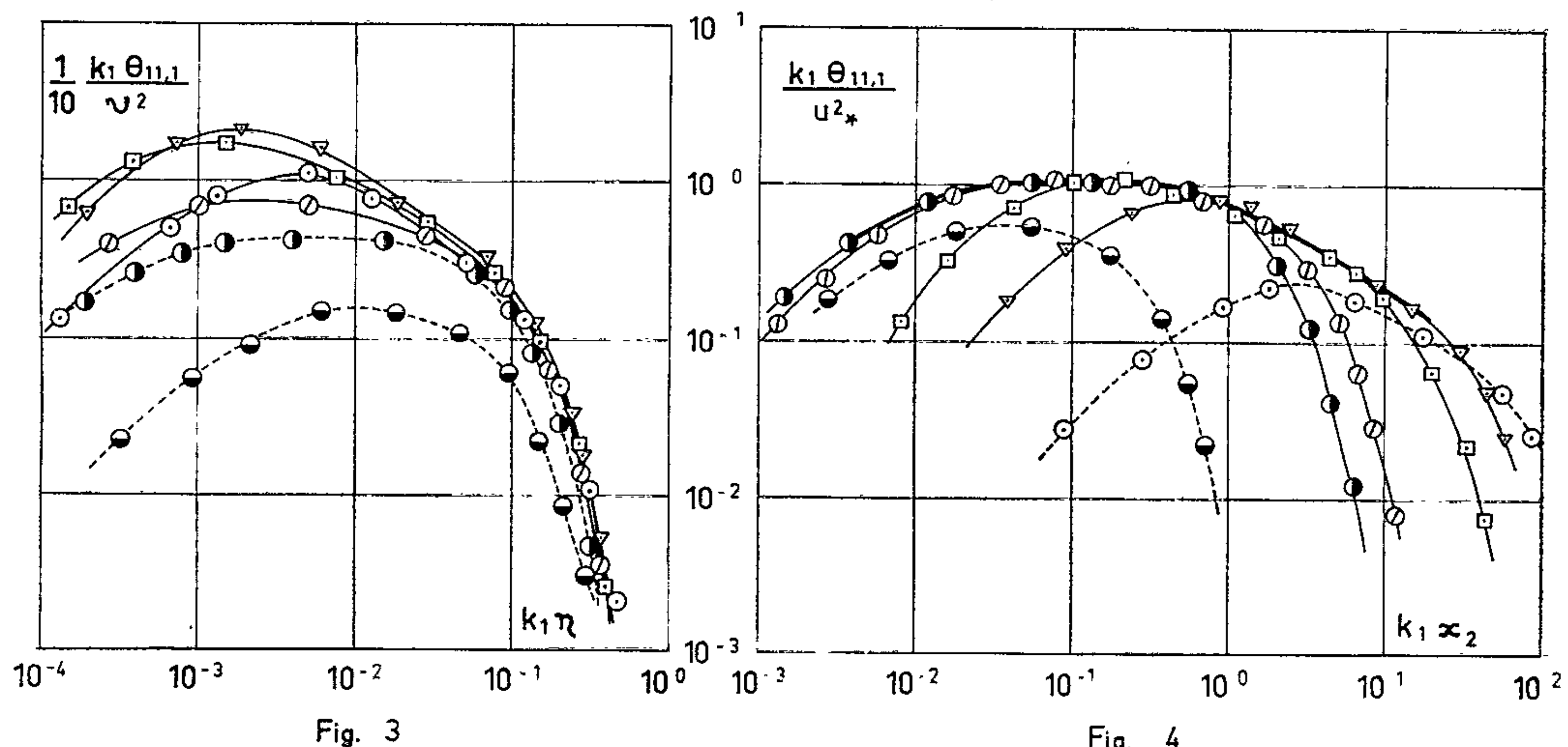


Fig. 3 Fig. 4

et le rapport du signal de bruit (à N = 16 500) au signal spectral (à N=20) est de l'ordre de 3.10^{-7}; pour $\theta_{22,1}$ et $\theta_{33,1}$ les fils croisés, appariés relativement aux coefficients de sensibilité à u_1 [*cf.* (2)], ont un diamètre de 3,5 μ et le rapport précédent est environ 1.10^{-5}. On calcule $\theta_{ii,1}$ en utilisant les

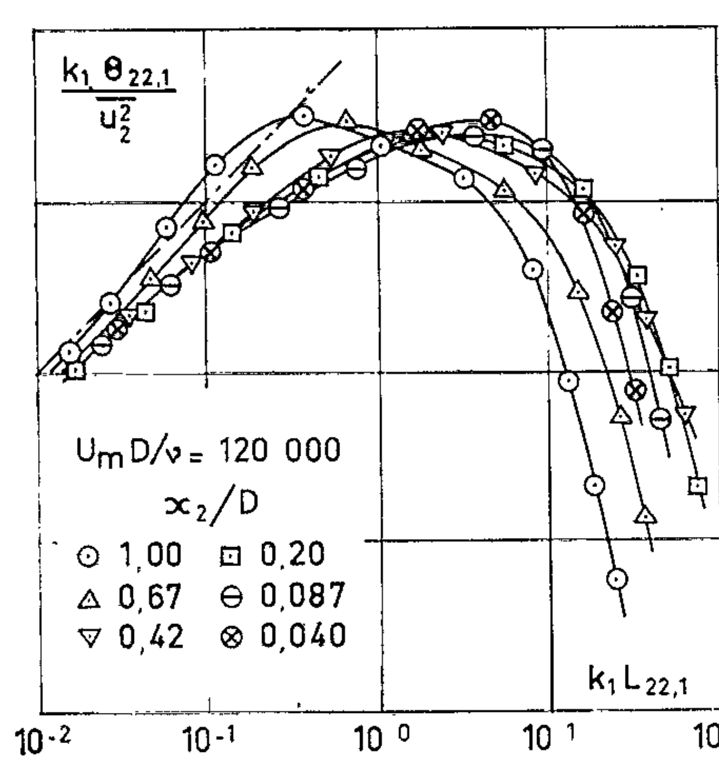


Fig. 5

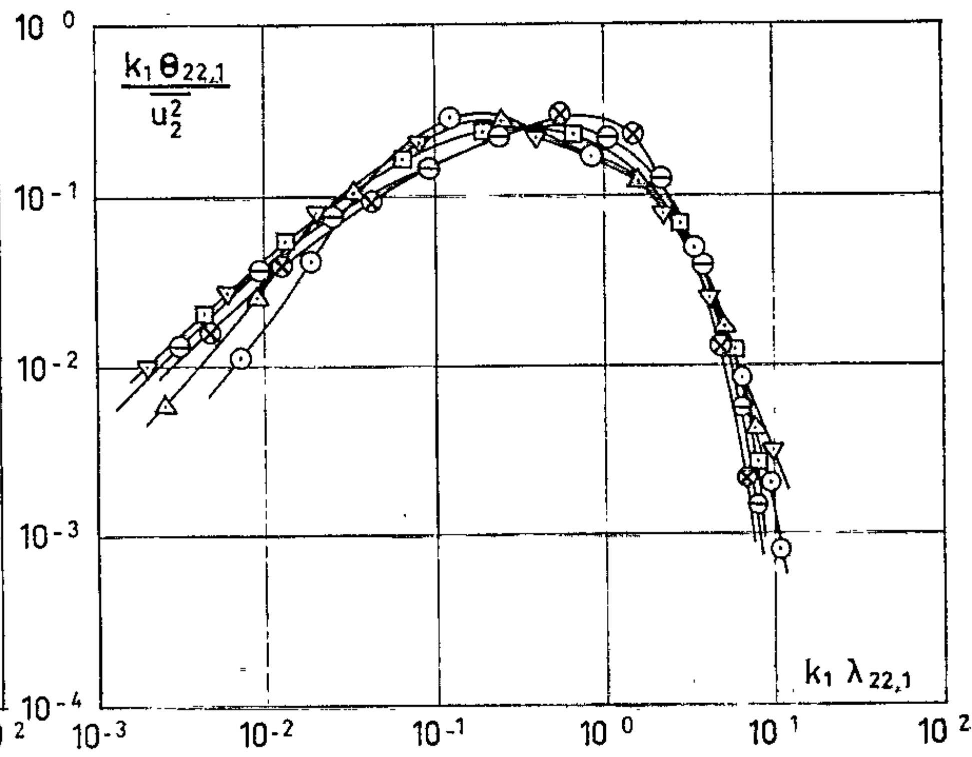


Fig. 6

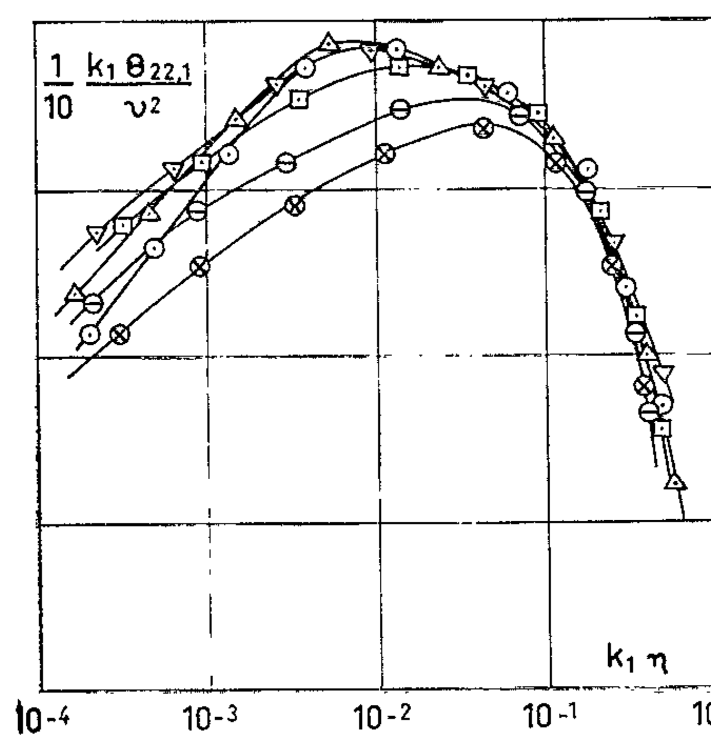


Fig. 7

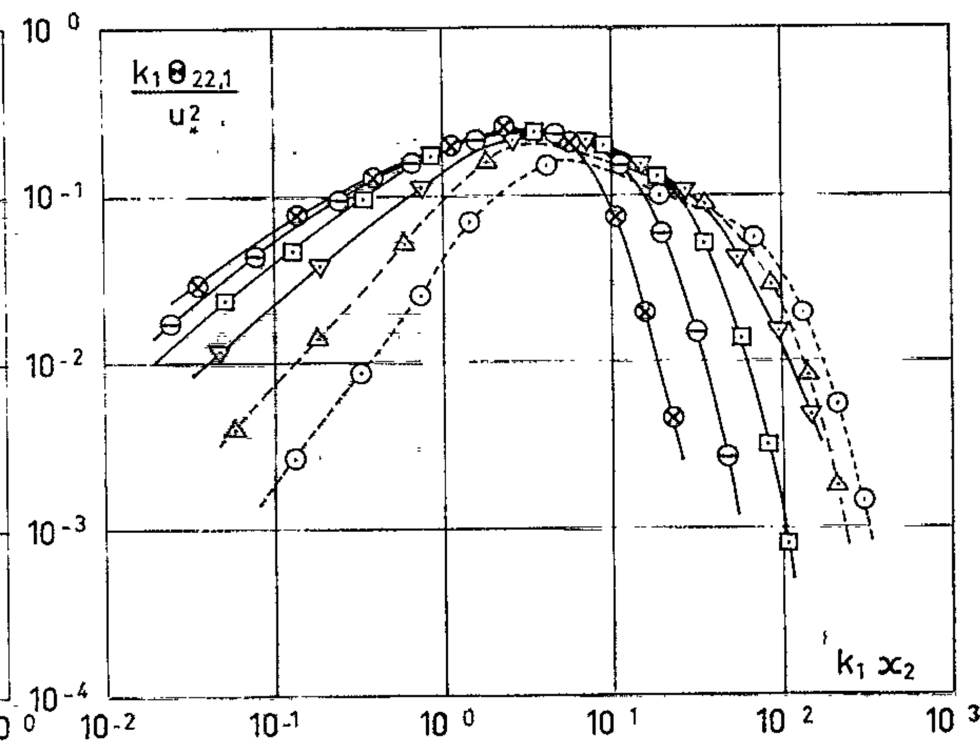


Fig. 8

spectres normalisés et en tenant compte des distributions de $\sqrt{\overline{u_i^2}}/u_*$ [*cf.* (1), (2), $u_* = 39$, 79,5 et 136 cm/s]. Aucune correction de longueur de fil n'est apportée aux résultats.

Afin de dégager les lois partielles universelles éventuellement valables, nous avons représenté les spectres $\theta_{ii,1}$ sous quatre formes adimensionnelles. Trois représentations sont basées sur les échelles de longueur et de vitesse décrivant certaines gammes de structures tourbillonnaires : la longueur de corrélation $L_{ii,1}$ et l'intensité de turbulence $\sqrt{\overline{u_i^2}}$, l'échelle de Taylor $\lambda_{ii,1}$ et l'intensité de turbulence $\sqrt{\overline{u_i^2}}$ [*cf.* (3)], les échelles de Kolmogoroff $\eta = \nu^{3/4}\varepsilon^{-1/4}$ et $\upsilon = \nu^{1/4}\varepsilon^{1/4}$. La quatrième, est basée sur la distance x_2 à la paroi et sur la vitesse de frottement u_* [*cf.* (4), p. 206].

$L_{ii,1}$ et $\lambda_{ii,1}$ sont déduits des spectres à $\pm$ 10 % près, par les relations

$$L_{ii,1} = \frac{\pi\,\theta_{ii,1}(0)}{2\overline{u_i^2}} \quad \text{et} \quad \lambda_{ii,1}^2 = \frac{\overline{u_i^2}}{\int_0^\infty k_1^2\,\theta_{ii,1}\,dk_1};$$

ε est évalué à partir des résultats de ([5]). Les coordonnées réduites sont ainsi

(1) $k_1 L_{ii,1}$ et $\dfrac{k_1\theta_{ii,1}}{\overline{u_i^2}}$, (2) $k_1\lambda_{ii,1}$ et $\dfrac{k_1\theta_{ii,1}}{\overline{u_i^2}}$,

(3) $k_1\eta$ et $\dfrac{k_1\theta_{ii,1}}{\upsilon^2}$, (4) $k_1 x_2$ et $\dfrac{k_1\theta_{ii,1}}{u_*^2}$

et les deux paramètres choisis sont directement ou indirectement x_2/D et $u_* D/\nu$. Les figures 1 à 4 et 5 à 8 correspondent à divers spectres $\theta_{11,1}$ et $\theta_{22,1}$ obtenus à $U_m D/\nu = 120\,000$ et x_2/D variable.

L'emploi de la longueur de corrélation fournirait pour les spectres des fluctuations longitudinales une loi universelle dans la gamme des gros tourbillons; pour les fluctuations transversales l'évolution avec x_2/D du défaut d'énergie aux basses fréquences ne permet pas le regroupement des courbes. Dans la représentation utilisant l'échelle de Taylor les courbes tendraient à se rapprocher dans leur ensemble insuffisamment cependant pour qu'on puisse négliger l'influence des deux paramètres dont dépendent les spectres. L'emploi des échelles de Kolmogoroff entraînerait un regroupement des spectres obtenus dans la région $x_2 u_*/\nu > 100$ où la déformation due à l'écoulement moyen est faible [*cf.* ([6]), ([7])], l'intervalle en $k_1\eta$ admissible étant approximativement $k_1\eta > 0{,}010$ pour les spectres des fluctuations longitudinales et $k_1\eta > 0{,}10$ pour les spectres des fluctuations transversales; la décroissance en $k_1^{-5/3}$ n'existerait que pour les spectres des fluctuations longitudinales [*cf.* ([5])] sur un intervalle qui est maximal pour $x_2/D = 0{,}55$ ($0{,}011 < k_1\eta < 0{,}090$, soit $1 < k_1 < 8$ pour $U_m D/\nu = 120\,000$). La dernière représentation met en évidence l'enveloppe des courbes spectrales; pour les spectres obtenus dans la région $x_2 u_*/\nu > 30$, $x_2/D < 0{,}30$ le tronçon des courbes qui correspond aux tourbillons contribuant notablement à l'énergie turbulente se confondrait approximativement avec l'enveloppe; mais le glissement de ces tronçons le long de l'enveloppe ne permettrait pas de conclure à l'existence d'une région commune susceptible de fournir une loi partielle universelle.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

([1]) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2710.
([2]) J. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2656.
([3]) J.-P. Milliat, *Publ. Sc. et Tech. Min. Air*, n° 335, 1957.
([4]) A. A. Townsend, Cambridge University Press, 1956.
([5]) J. Laufer, *N. A. C. A.*, TR. 1174, 1954.
([6]) A. Craya, *Publ. Sc. et Tech. Min. Air*, n° 345, 1958.
([7]) M. S. Uberoi, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1165-1170.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Recherches expérimentales pour une théorie de l'écoulement dans une butée à gaz.* Note (*) de MM. **Raymond Comolet** et **Gérald Gobert**, présentée par M. Joseph Pérès.

Des mesures expérimentales justifient assez bien les conclusions d'une étude théorique de l'écoulement dans une butée à gaz ([1]) : les unes concernent la répartition radiale des pressions, les autres le couple de frottement visqueux.

Nous reprenons les notations employées dans l'étude théorique ([1]).

1. Au voisinage du bord du disque, la répartition des pressions est donnée par

$$\left(\frac{p}{p_1}\right)^2 - 1 = \left[1 - \left(\frac{r}{r_1}\right)^2\right][\mathrm{A} - (\mathrm{B} + \mathrm{C})] \tag{1}$$

soit

$$m = \frac{d\dfrac{p}{p_1}}{d\dfrac{r}{r_1}} = -[\mathrm{A} - (\mathrm{B} + \mathrm{C})]. \tag{2}$$

Ces expressions ne sont valables que si $\mathfrak{M}_1 = \mathrm{U}_1/a_1$ et $(\mathrm{U}_1 h/\nu_1)(h/r_1)$ sont petits devant l'unité, A, B, C sont donnés par la théorie.

Le coefficient C traduit les effets dus à la rotation du disque de sorte que si celui-ci est immobile, on a

$$m_0 = \left[\frac{d\dfrac{p}{p_1}}{d\dfrac{r}{r_1}}\right]_{\omega=0} = -(\mathrm{A} - \mathrm{B}). \tag{3}$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement dans des travaux antérieurs. Les coefficients A et B dépendent du profil de la composante radiale de la vitesse du fluide, profil qu'il n'est pas aisé de connaître en général. Aussi pour étudier l'influence de la rotation du disque, allons-nous simplement comparer la différence $m - m_0$ déterminée expérimentalement avec la valeur théorique $\mathrm{C} = (1/3)\,\gamma\,(\omega r_1/a_1)^2$. Le tableau I donne le résultat de cette confrontation : l'accord est satisfaisant.

Tableau I.

n (t/mn).	m.	$m - m_0$.	C.
0	$m_0 = -0{,}079$	0	0
24 000	$-0{,}060$	0,010	0,010
33 000	$-0{,}056$	0,023	0,019
43 000	$-0{,}046$	0,033	0,033
57 000	$-0{,}024$	0,055	0,058

Le dispositif expérimental comporte un disque de rayon $r_1 = 2$ cm, entraîné par une turbine à air et maintenu à la distance constante $h = 9.10^{-3}$ cm d'un plan fixe au centre duquel arrive de l'air comprimé. Les prises de pression sont réparties tous les 0,2 cm. Nous avons :

$$\mathcal{M}_1 = \frac{U_1}{a_1} = 0,066, \qquad \frac{U_1 h}{\nu_1} \frac{h}{r_1} = 0,061,$$

où U_1 est la vitesse moyenne d'écoulement à la sortie du disque et a_1 la célérité du son au même endroit.

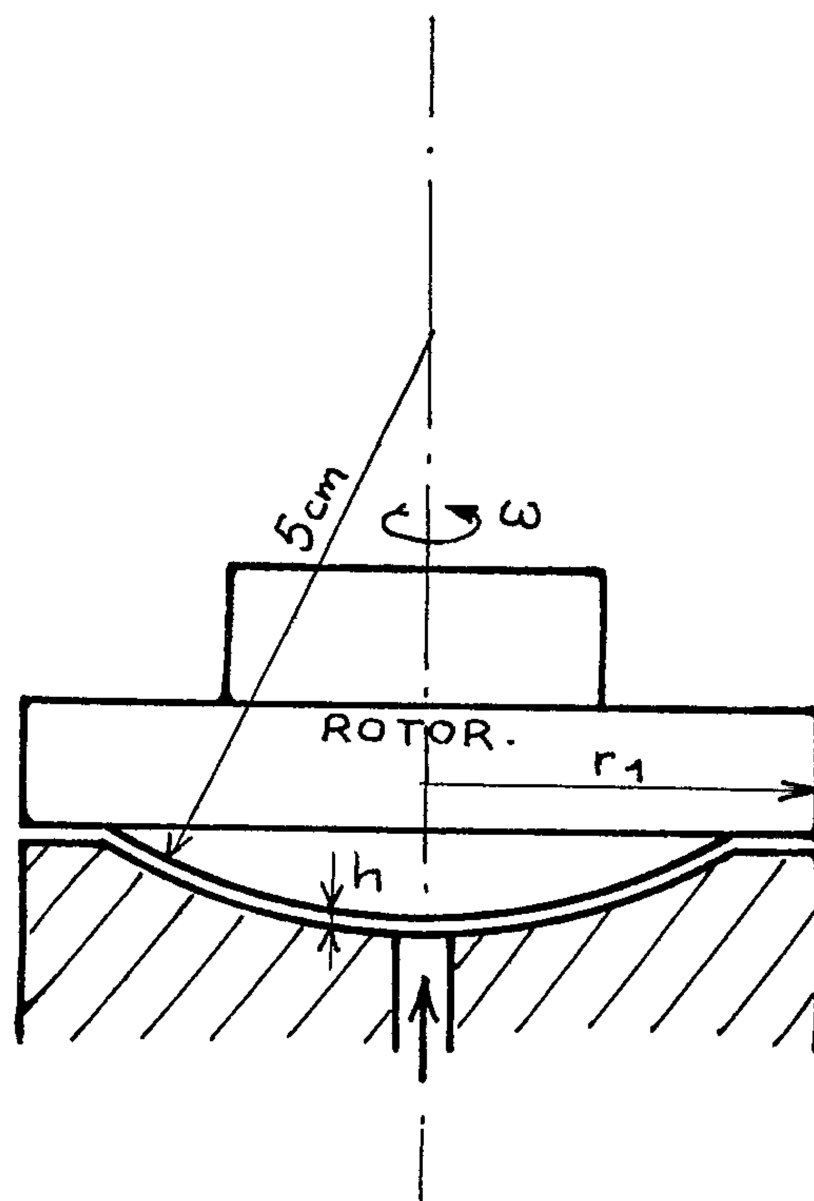


Fig. 1.

2. La mesure du couple de frottement nécessite un autre dispositif expérimental afin d'éliminer le plus possible les effets parasites. Le disque est remplacé par un rotor d'axe vertical tournant sur lui-même et reposant sur le film d'air. Une forme convenable de la base du rotor assure à la fois la stabilité de celui-ci et la constance de l'épaisseur du film sans le secours d'aucun guidage extérieur (*fig.* 1).

La mesure du moment M du couple de frottement s'effectue à partir de la loi de ralentissement du rotor au moyen de la relation $I (d\omega/dt) + M = 0$, I étant le moment d'inertie du mobile autour de son axe. En introduisant le coefficient de couple sans dimensions $Cm = M/[(1/2)\, \rho_1\, \omega^2 r_1^5]$ et la

période $T = 2\pi/\omega$ du mouvement de rotation, on peut écrire :

$$C_m = \frac{I}{\pi \rho_1 r_1^3} \frac{dT}{dt}. \tag{4}$$

Dans un domaine de vitesses allant de 25 à 850 t/s on trouve que la période vérifie une relation expérimentale de la forme

$$\frac{dT}{dt} = \alpha T + \beta, \tag{5}$$

c'est-à-dire que

$$C_m = \frac{2 I \alpha}{r_1^3 \mu} \frac{1}{\mathcal{R}_1} + \frac{I \beta}{\pi \rho_1 r_1^3}, \qquad \text{avec} \quad \mathcal{R}_1 = \frac{\omega r_1^2}{\nu_1}. \tag{6}$$

On en déduit la loi de ralentissement :

$$T + t_0 = (T_0 + t_0)\, e^{\alpha t}, \qquad \text{avec} \quad t_0 = \frac{\beta}{\alpha}. \tag{7}$$

Par ailleurs, la théorie nous donne

$$C_m = \pi \frac{r_1}{h}\left[1 + \frac{6}{5}\mathcal{R}'_1 \frac{h}{r_1}\right]\frac{1}{\mathcal{R}_1} + \frac{\pi h K c}{30 \rho_1 \omega r_1^3}, \qquad \text{avec} \quad \mathcal{R}'_1 = \frac{U_1 h}{\nu_1}. \tag{8}$$

Il faut comparer les formules (6) et (8), et plus particulièrement les coefficients de $1/\mathcal{R}_1$ où se manifeste l'influence du débit de la source de gaz. On obtient les résultats consignés dans le tableau II. Quand le débit de la source augmente, ($\mathcal{R}'_1$ augmente), le coefficient de couple $C m$ augmente également, et, si l'on constate quelque écart entre les valeurs théoriques et expérimentales, il faut considérer cependant que l'accord n'est pas trop mauvais car il existe une certaine indétermination sur la valeur de h.

Signalons en outre que, dans nos essais, le coefficient β est resté sensiblement constant ($\beta \simeq 13.10^{-6}$), mais nous n'en avons tiré aucune conclusion théorique particulière.

TABLEAU II.

$\mathcal{R}'_1$.	$\pi \frac{r_1}{h}\left[1 + \frac{6}{5}\mathcal{R}'_1 \frac{h}{r_1}\right]$.	$\frac{2I\alpha}{r_1^3 \mu}$.
0	$0,65.10^3$	–
361	2,02 »	$1,74.10^3$
659	3,13 »	2,68 »
905	4,07 »	3,22 »

$r_1 = 3,3$ cm, $h \simeq 16.10^{-3}$ cm, $I = 1318$ g.cm², $10^4 < \mathcal{R}_1 < 4.10^5$.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(¹) R. Comolet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1627 et 1655.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale de la mise en vitesse laminaire d'un liquide électroconducteur dans un tube de section rectangulaire, en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **René Causse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale de la mise en vitesse laminaire d'un liquide électroconducteur dans un tube de section rectangulaire, en présence d'un champ magnétique uniforme et normal à l'écoulement. Courbes obtenues pour différentes valeurs de la pression motrice et du champ.

On peut établir que la répartition théorique des vitesses dans la mise en mouvement laminaire d'un liquide visqueux entre deux plans parallèles est donnée par la relation suivante, lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique influant sur cet écoulement :

$$v = \frac{\Delta P}{\eta L}\left[\frac{x^2 - a^2}{2} + \frac{16a^2}{\pi^3}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{(-1)^{k+1}}{(2k-1)^3}\cos(2k-1)\frac{\pi}{2}\frac{x}{a}\,e^{-\frac{\pi^2}{4}(2k-1)^2\frac{\nu t}{a^2}}\right],$$

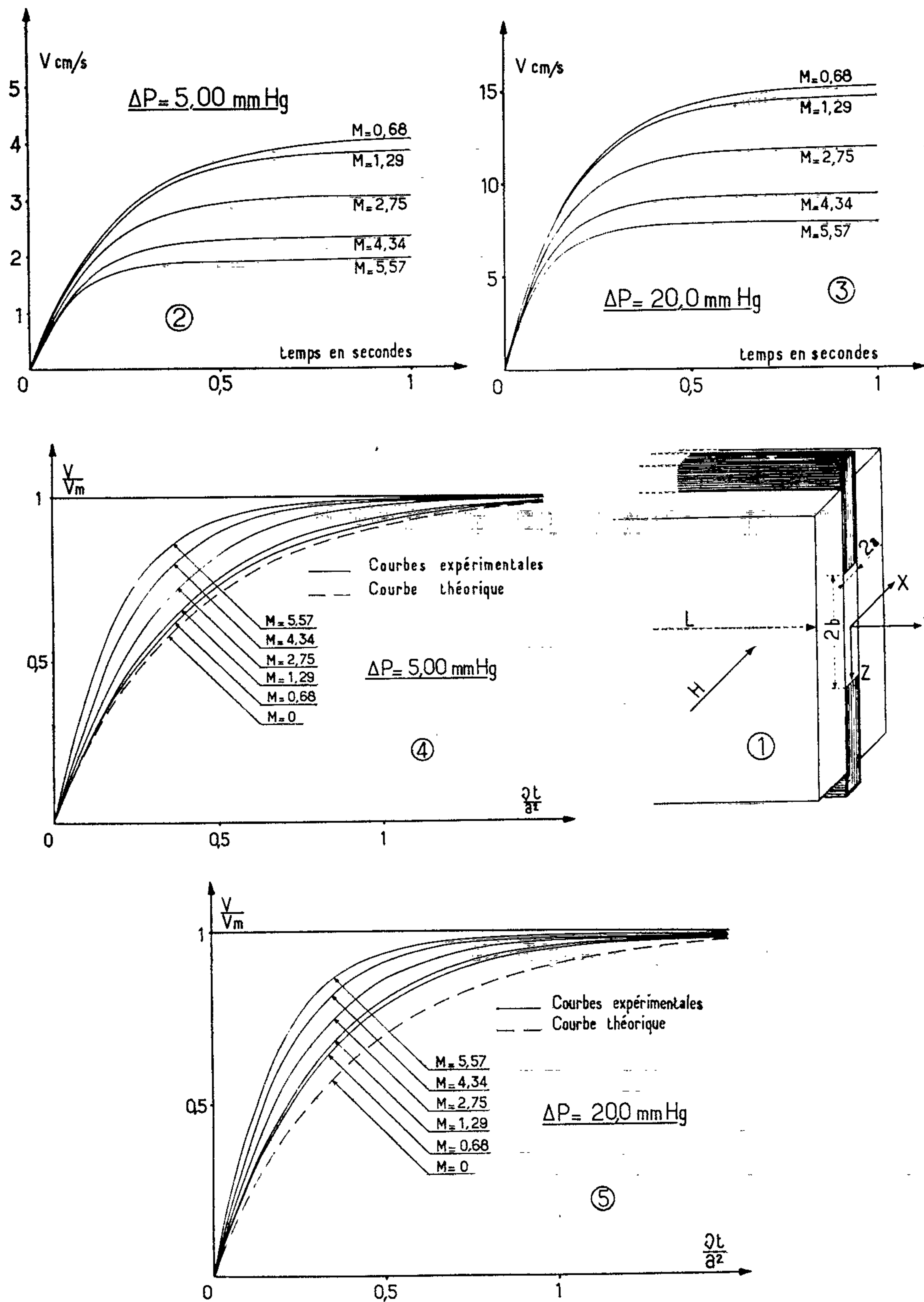
dans laquelle v est la vitesse du liquide dans un plan d'abscisse x (*fig.* 1), t le temps compté depuis le début de la mise en vitesse, $2a$ la distance des deux plans, $\Delta P/L$ le gradient longitudinal de pression motrice, ν et η les coefficients de viscosité cinématique et dynamique du liquide considéré. De cette relation on peut déduire la vitesse moyenne V entre les deux plans à un instant quelconque du régime transitoire considéré.

Le présent travail envisage l'étude expérimentale de ce régime transitoire à partir de la loi V (t), lorsqu'un champ magnétique uniforme d'origine extérieure est appliqué normalement aux plans, le liquide étant électroconducteur (mercure). Une Note ultérieure traitera de l'aspect théorique du problème.

Comme il n'est pas possible d'opérer entre plans parallèles indéfinis, et pour conserver cependant du mieux possible au phénomène étudié un caractère unidimensionnel, l'écoulement est produit dans un tube de section rectangulaire dont l'épaisseur $2a = 0{,}508$ mm est petite vis-à-vis des autres dimensions du tube : largeur $2b = 5$ mm et longueur $L = 190$ mm (*fig.* 1). Ce tube est constitué par deux plaques en matériau isolant (plexiglas) maintenues écartées de $2a$ par des plaques conductrices en platine. La résistivité de ces dernières est beaucoup plus faible que celle du liquide, ce qui permet de conserver également aux grandeurs électriques mises en jeu un caractère unidimensionnel. Le champ magnétique, d'intensité uniforme H, est appliqué perpendiculairement aux grandes parois du tube.

Ce tube relie deux réservoirs, d'aire suffisamment importante pour qu'on puisse assimiler la différence de niveau entre les surfaces libres amont et aval du liquide dans chacun des réservoirs à une pression motrice ΔP constante pendant la durée de l'expérience. Un dispositif d'obturation

placé à la sortie du tube, d'ouverture très rapide, commande le début de la mise en vitesse.



Pendant l'écoulement, une force électromotrice proportionnelle à la vitesse moyenne V apparaît entre les deux parois conductrices. Cette

force électromotrice fait dévier le spot d'un galvanomètre (suffisamment sensible et de période propre très courte) devant la fente d'un enregistreur photographique. On peut donc relever ainsi les variations de V en fonction du temps, ceci pour différentes pressions ΔP (comprises entre 5 et 40 mm Hg) et pour différentes valeurs du nombre de Hartmann $M = \mu . a H (\sigma/\eta)^{1/2}$, qui traduit ici directement l'influence du champ magnétique appliqué (μ et σ désignant respectivement la perméabilité magnétique et la conductivité électrique du mercure). Les nombres de Reynolds de régime permanent, $2 V_M a/\nu$, obtenus pour ces pressions, et calculés à partir de la vitesse de régime permanent V_M, varient entre 190 et 1400. On peut alors constater, comme le montrent les figures 2 et 3, que, pour une pression motrice donnée, l'effet du champ est de réduire systématiquement la vitesse moyenne depuis l'instant initial, ainsi que la durée d'établissement du régime permanent.

D'autre part, il a semblé intéressant d'étudier le rapport V/V_M en fonction du paramètre $\nu t/a^2$ (*fig.* 4 et 5), ceci pour différentes valeurs de M. On notera que la courbe correspondant à $M = 0$ est celle déduite de la relation théorique donnée plus haut pour l'écoulement entre plans parallèles (en l'absence de champ magnétique) et que le tracé expérimental n'a pu en être fait pour le tube étudié, en raison même du principe de la méthode de mesure utilisée ici. Les graphiques montrent notamment que la courbe cotée $M = 0,68$, qui correspond au champ le plus faible mis en jeu, s'écarte assez peu de la courbe $M = 0$ lorsque la pression motrice est relativement faible ($\Delta P = 5$ mm Hg), mais qu'un tel écart s'accentue au fur et à mesure que ΔP croît (c'est-à-dire que le nombre de Reynolds de régime permanent croît).

Une extrapolation graphique, effectuée à partir des résultats représentés figures 4 et 5, montrerait qu'aux faibles pressions motrices ($\Delta P = 5$ mm Hg) l'écart entre la courbe $M = 0,68$ relevée pour un champ magnétique faible (mais non nul) et la courbe calculée pour $M = 0$ peut être uniquement imputé à l'action du champ magnétique; en d'autres termes, on obtiendrait la coïncidence avec la courbe théorique de l'écoulement entre plans indéfinis si l'on pouvait enregistrer le phénomène pour un champ magnétique nul. Par contre, aux pressions plus fortes ($\Delta P = 20$ mm Hg), cet écart paraît simultanément dû au champ magnétique et à la limitation du milieu, sans qu'il soit cependant possible de distinguer ici la part inhérente à l'action des parois latérales du tube de celle imputable à l'effet de bouts.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : détermination d'un paramètre unique de perte de charge, caractérisant les formes de l'insertion.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriades**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le but du présent travail est de préciser les paramètres définissant les pertes de charge, dans une installation hydraulique comportant une cheminée d'équilibre, et usuellement désignés par :

— P, perte de charge due au nœud hydraulique;

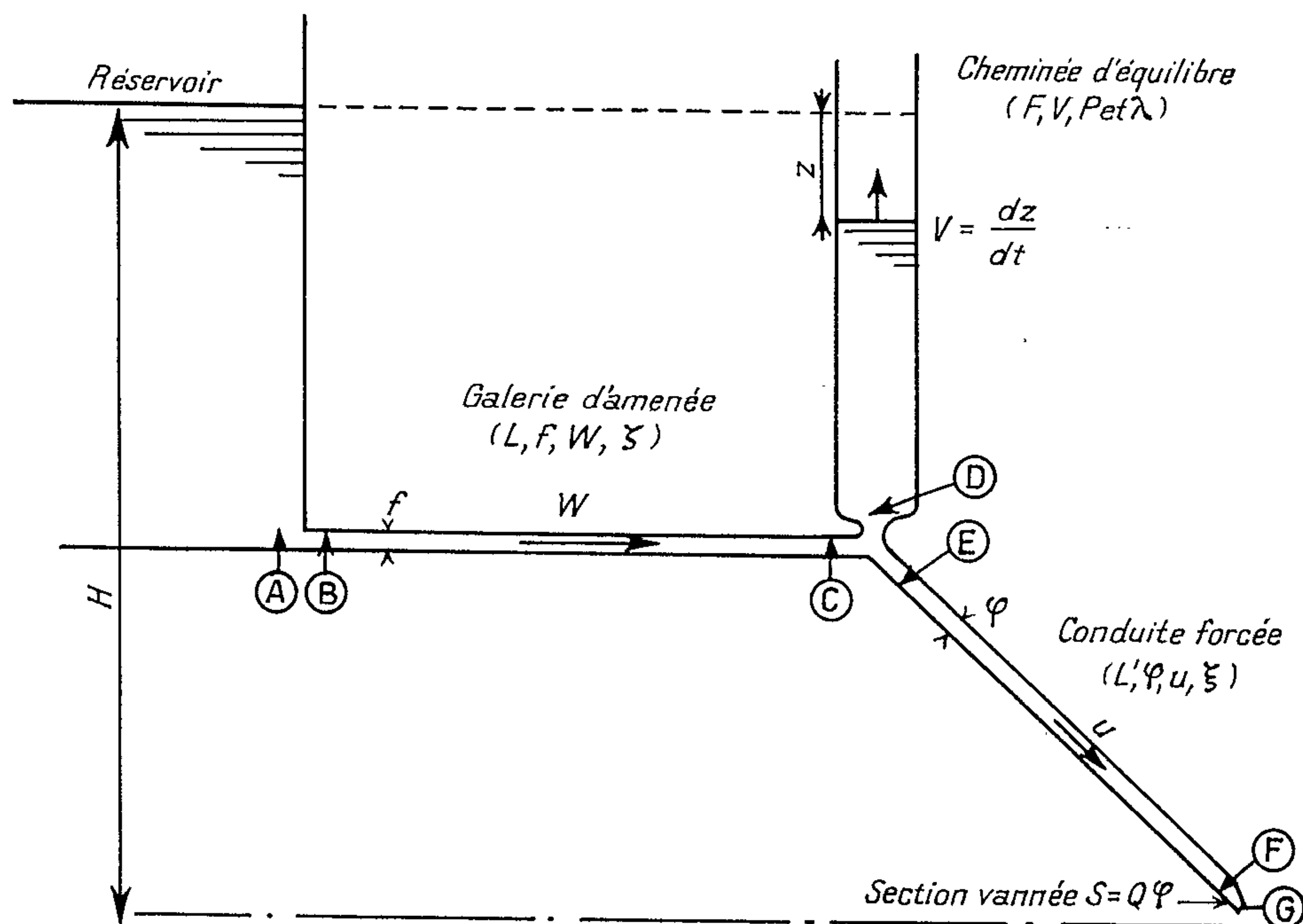
— λ, perte de charge « nette ».

Ces paramètres sont évidemment dépendants et fonctions de ζ, ξ, désignant respectivement les pertes de charge dues à la galerie d'amenée et à la conduite forcée. Ils caractérisent la présence de la cheminée quant à l'évaluation des forces de pression dans la zone du nœud hydraulique formé par sa base. Ils interviennent dans les équations résultant de l'application du théorème de l'énergie cinétique aux masses d'eau de la galerie d'amenée et de la conduite forcée, qui sont couplées entre elles par ce nœud, soit

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + Z + PW^2 = 0,$$

$$\frac{L'}{g\varphi}\frac{dQ}{dt} + \lambda Q^2 - H - Z = 0$$

(les diverses grandeurs intervenant dans ces équations trouvent leur signification dans l'examen de la figure).



Il est alors intéressant du fait de ce couplage, de rechercher un nouveau paramètre qui établisse la liaison entre P et λ, et qui caractérise ainsi la structure de l'insertion. La seule restriction est la nécessité de supposer que dans les équations précédentes, P et λ sont des constantes; cette approximation est nécessaire si l'on veut conserver le premier ordre au système des équations différentielles non linéaires qui régissent le fonctionnement de la cheminée, en vue d'une discussion possible de la solution de ce problème. Il est alors possible d'étudier le régime dynamique (ou variable) du système dans le cas des oscillations libres, à la condition de supposer que les valeurs des pertes de charge sont celles du régime permanent.

On trouve, tous calculs faits, dans le cas général d'une section vannée $S = a\varphi$, que le débit Q est donné par

$$Q = \varphi\left(\frac{2gH}{\frac{1}{a^2}+\eta}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{avec} \begin{cases} Q = \varphi U, \\ \eta = \xi + \zeta\frac{\varphi^2}{f^2}. \end{cases}$$

Si l'on examine alors les hauteurs piézométriques aux points remarquables de l'installation, on trouve en particulier aux points C, D, E (*figure*) les valeurs suivantes ($p_i/\rho g$, hauteurs piézométriques) :

$$A p_C = (1 + a^2\xi)f^2 - a^2\varphi^2,$$
$$A p_D = (1 + a^2\xi)f^2 + (\zeta - 2gP)a^2\varphi^2,$$
$$A p_E = (1 + a^2\xi - a^2)f^2,$$

et

$$A = (1 + a^2\xi)f^2 + a^2\zeta\varphi^2.$$

L'hypothèse du régime permanent entraîne entre ces trois valeurs la position définie par la double inégalité

$$p_E < p_D < p_C,$$

soit encore

$$1 + \zeta < 2gP < \zeta + \frac{f^2}{\varphi^2}.$$

Il est de même possible d'évaluer λ en identifiant les deux expressions suivantes de Q^2

$$\frac{2gH}{\frac{1}{a^2}+\eta}\varphi^2 = \frac{2g(H - PW^2)a^2\varphi^2}{1 - a^2 + 2g\lambda a^2\varphi^2},$$

soit d'après l'inégalité précédente

$$\xi^+ < 2gf^2\lambda < \xi^+ + \left(\frac{f^2}{\varphi^2} - 1\right), \quad \text{avec} \quad \xi^+ = \frac{f^2}{\varphi^2}\xi.$$

On peut donc poser, en définitive pour définition de P et λ, les équations

$$\boxed{\begin{aligned} 2g\mathrm{P} &= (1+\zeta) + \left(\frac{f^2}{\varphi^2} - 1\right)\cos^2\psi, \\ 2gf^2\lambda &= \zeta^{+} + \left(\frac{f^2}{\varphi^2} - 1\right)\sin^2\psi. \end{aligned}}$$

On a ainsi défini un paramètre ψ, sous la forme d'un angle, qui caractérise, d'une manière simple, la structure de la base de la cheminée, en faisant apparaître une perte de charge supplémentaire qui traduit le raccordement avec la galerie d'amenée et la conduite forcée, à la manière d'un couplage.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

RELATIVITÉ. — *Sur le champ de vecteurs isotropes satisfaisant à l'équation de Robinson.* Note (*) de M. **Le-Thanh-Phong**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si un champ de vecteurs isotropes à trajectoires géodésiques satisfait à l'équation de Robinson, il appartient à l'un des champs de vecteurs isotropes caractéristiques algébriquement définis à partir du tenseur de courbure.

Notations. — L'espace-temps est doué d'une métrique hyperbolique normale de signature—2. Il est supposé vide, c'est-à-dire à tenseur de Ricci nul. Nous utiliserons dans la suite les opérateurs algébriques $\star$ (dual), i (X) (produit intérieur par le vecteur X) [1] et les opérateurs différentiels δ (codifférentiation) ∇_X (dérivation covariante le long du vecteur X) [2] et l'opérateur laplacien $\Delta = \delta d + d\delta$. Les opérateurs ∇_X et Δ commutent avec $\star$. Si α et β sont deux formes de même degré, (α, β) désignera leur produit scalaire local. Cela étant, nous avons compte tenu de la signature

$$i(X)\alpha = -\star(X \wedge \star\alpha), \tag{1}$$

$$\delta = \star\, d \star, \qquad d = -\star\delta\star, \tag{2}$$

et

$$(\alpha, \beta) = -\star(\alpha \wedge \star\beta). \tag{3}$$

Par extension, si α et β sont deux tenseurs de degré p, (α, β) désignera leur produit contracté (divisé par $p\,!$). D'autre part, X, Y, Z étant trois vecteurs, nous poserons $(X, Y, Z) = (X, \nabla_Y Z)$; $[X, Y]$ désignera le crochet des deux champs de vecteurs X et Y. La nullité de la torsion entraîne : $[X, Y] = \nabla_X Y - \nabla_Y X$. Dans la suite une lettre comme X représente, soit un vecteur, soit une 1-forme, elle ne désigne un vecteur que si elle ne peut signifier autrement. Si $F = l \wedge X$, on a

$$\delta F = (\delta l) X - (\delta X)\, l - [l, X]. \tag{4}$$

Le tenseur de courbure est une double 2-forme [3], sa valeur pour deux 2-formes Φ et Ψ s'écrira $R(\Phi, \Psi)$. Un vecteur isotrope l est dit caractéristique du tenseur de courbure si $R(F, F) = R(\star F, F) = 0$ pour toute 2-forme F singulière pour l, c'est-à-dire telle que $l \wedge F = l \wedge \star F = 0$ [4].

1. Cela posé, soit l un vecteur isotrope, nous le complétons par un vecteur isotrope m et deux vecteurs unitaires d'espace de façon à avoir un repère quasi-orthonormé :

$$g = l \otimes m + m \otimes l - X \otimes X - Y \otimes Y.$$

Nous poserons $F = l \wedge X$, $G = l \wedge m$, $\star\mathcal{F} = m \wedge X$ et, par conséquent, $\star F = l \wedge Y$, $\star G = X \wedge Y$, $\mathcal{F} = m \wedge Y$. Ces six formes constituent une base de $\Lambda^{(2)}_x$.

Le vecteur l est à trajectoire géodésique (nous le rapportons alors au paramètre affine) et satisfait à l'équation de Robinson :

$$(\mathcal{L}(l)g, \mathcal{L}(l)g) = (\partial l)^2. \tag{1.1}$$

[$\mathcal{L}(l)$, dérivation de Lie], si et seulement si

$$\begin{cases} (X, l, l) = (Y, l, l) = 0, \\ (X, X, l) - (Y, Y, l) = 0, \\ (Y, X, l) + (X, Y, l) = 0 \end{cases} \tag{1.2}$$

ou, en vertu de (4) et des relations analogues :

$$\begin{cases} (l, \partial F) = (l, \partial \star F) = 0, \\ (X, \partial F) - (Y, \partial \star F) = 0, \\ (X, \partial \star F) + (Y, \partial F) = 0. \end{cases} \tag{1.3}$$

Ces relations sont « duales » et sont à leur tour équivalentes à

$$\begin{cases} i(\partial F)F - i(\partial \star F) \star F = 0, \\ i(\partial \star F)F + i(\partial F) \star F = 0. \end{cases} \tag{1.4}$$

soit, compte tenu des relations de dualité (1) :

$$\begin{cases} (a) \quad \partial F \wedge \star F + \partial \star F \wedge F = 0, \\ (b) \quad \partial \star F \wedge \star F - \partial F \wedge F = 0. \end{cases} \tag{1.5}$$

2. En appliquant au premier membre de (1.5 a) l'opérateur de dérivation extérieure d, on a, après des transformations formelles de (2) :

$$(F, \Delta F) = (\partial F, \partial F) - (\partial \star F, \partial \star F). \tag{2.1}$$

De même, (1.5 b) donne

$$(\star F, \Delta F) = 2(\partial F, \partial \star F). \tag{2.2}$$

D'autre part, en multipliant intérieurement (1.5 a) par (∂F) et (1.5 b) par ($\partial\star$F) et en retranchant membre à membre, on a

$$(\partial F, \partial F) - (\partial \star F, \partial \star F) = 0 \tag{2.3}$$

et

$$2(\partial F, \partial \star F) = 0. \tag{2.4}$$

Par conséquent :

$$(F, \Delta F) = 0, \tag{2.5}$$

$$(\star F, \Delta F) = 0. \tag{2.6}$$

3. Ce résultat permet de montrer que le vecteur l est un des vecteurs isotropes caractéristiques de R. On a, en effet [5] :

$$2(F, \Delta F) = 3!(\nabla F, \nabla F) - R(F, F)$$

et

$$2(\star F, \Delta F) = 3!(\nabla \star F, \nabla F) - R(\star F, F).$$

Or

$$3(\nabla F, \nabla F) = 2(\nabla_l F, \nabla_m F) - (\nabla_X F, \nabla_X F) + (\nabla_Y \star F, \nabla_Y \star F).$$

Comme $\nabla_l F = 0 \pmod{\star F}$ et $\nabla_m F = 0 \pmod{\mathcal{F}, \star\mathcal{F}}$, le premier terme du second membre est nul. D'autre part,

$$(\nabla_X F, \nabla_X F) \quad = (Y, X, l)^2 + (X, X, l)^2$$

et

$$(\nabla_Y \star F, \nabla_Y \star F) = (X, Y, l)^2 + (Y, Y, l)^2.$$

Les équations (1.2) montrent qu'alors $(\nabla F, \nabla F) = 0$. Par suite,

$$R(F, F) = 0.$$

D'une façon toute pareille :

$$R(\star F, F) = 0.$$

Ceci généralise un résultat antérieur ([6]), ([7]) d'après lequel si l'espace admet un champ de vecteurs isotropes l, irrotationnel ($dl = 0$), et satisfaisant à l'équation de Robinson, il est de type II ou III dans la classification de Bel-Petrov, l est alors le vecteur isotrope (ou l'un des deux vecteurs isotropes) canoniquement associé.

([1]) A. Lichnerowicz, *Théories globales des connexions et des groupes d'holonomie*, Dunod, Paris, 1955.
([2]) K. Nomizu, *Lie groups and differential geometry* (*Math. Soc. of Japan*, 1956).
([3]) L. Bel, *Thèse*, Paris, 1960.
([4]) R. Debever, *Bull. Soc. math. Belgique*, 10, 1958, p. 112 et les travaux de Ruse.
([5]) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958, p. 4.
([6]) R. K. Sachs, *Gravitational pure Radiation*, Hamburg University, 1961.
([7]) Le-Thanh-Phong, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 210.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul des premiers niveaux de trois isotopes du plomb* ^{202}Pb, ^{204}Pb *et* ^{206}Pb. *Transitions quadrupolaires.* Note (*) de Mlle **Gisèle Espi** et M. **Georges Monsonego**, présentée par M. Louis de Broglie.

Calcul des premiers niveaux excités et de la probabilité réduite de transition quadrupolaire B (E_2) pour les ^{202}Pb, ^{204}Pb et ^{206}Pb à partir d'un formalisme à quasi-particules et en tenant compte d'une partie de l'interaction entre quasi-particules.

Les récents développements de la physique nucléaire nous permettent actuellement d'écrire un hamiltonien du noyau qui tienne compte des corrélations de paire grâce à une description en termes de quasi-particules. Une telle description est introduite par la transformation de Bogoliubov-Valatin. Baranger (¹), avec d'autres auteurs (²) tient compte d'un terme d'interaction entre quasi-particules négligé par Belyaev (³). Ce terme perturbateur permet de traiter l'effet des forces à longue portée agissant sur les paires. Nous nous proposons d'utiliser ce formalisme pour le calcul des niveaux.

Nous négligerons l'action des couches fermées de protons et de neutrons et nous nous limiterons à l'étude des couches incomplètes de neutrons au-dessus du niveau $h_{9/2}$. Nous ne tiendrons compte dans le terme perturbateur que des graphes où il y a création ou destruction de paires de quasi-particules couplées de moment cinétique donné JM, J étant le spin d'un niveau excité. Nous avons choisi pour fonctions d'onde les fonctions de l'oscillateur harmonique avec $\hbar\omega_0 = 41\ A^{-1/3}$.

L'interaction entre ces neutrons comprendra :

1° La force de paire. Les éléments de matrice entre deux états initiaux et finaux a et b couplés à J = 0 seront égalés à une constante

$$\langle j_a m_a j_a - m_a | V | j_b m_b j_b - m_b \rangle = G,$$

G dont l'ordre de grandeur est déterminé par les expériences de diffusion nucléon-nucléon est pris égal à 0,12 MeV.

2° Une force quadrupolaire H_q

$$H_q = -\frac{1}{2}\chi \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} q_{\mu}(\alpha\gamma)\, q_{-\mu}(\beta\delta)\, c_{\alpha}^{+} c_{\beta}^{+} c_{\delta} c_{\gamma},$$

c_{α}^{+} et c_{α} sont les opérateurs création et destruction d'un neutron dans l'état α;

$$q_{\mu}(\alpha\gamma) = \langle \alpha | r^2 Y_{2\mu}(\theta, \varphi) | \gamma \rangle \quad \text{et} \quad \chi = 0{,}0278\, \alpha^4\, \text{MeV},$$

avec

$$\alpha^2 = \frac{m\omega_0}{\hbar} \quad (m,\ \text{masse du neutron}),$$

3° Une force multipolaire d'ordre 4 :

$$H_4 = \frac{\xi}{2} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} q'_{\mu}(\alpha\gamma)\, q'_{-\mu}(\beta\delta)\, c^+_{\alpha} c^+_{\beta} c_{\delta} c_{\gamma},$$

avec

$$q'_{\mu}(\alpha\gamma) = \langle \alpha \,|\, r^4 \mathrm{Y}_{4\mu}(\theta, \varphi) \,|\, \gamma \rangle.$$

Les informations expérimentales donnent deux niveaux 4^+. Pour le premier niveau, nous avons pris : $\xi = 22.10^{-4}\alpha^4$MeV et pour le second : $\xi = 2{,}66.10^{-4}\alpha^4$MeV.

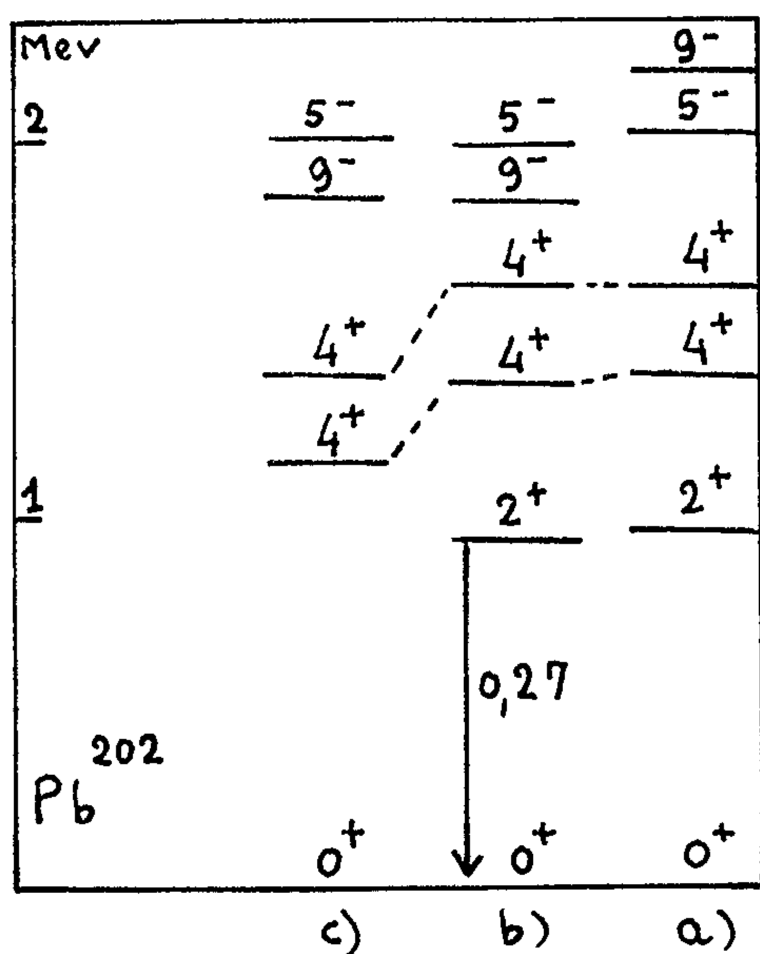


figure 1.

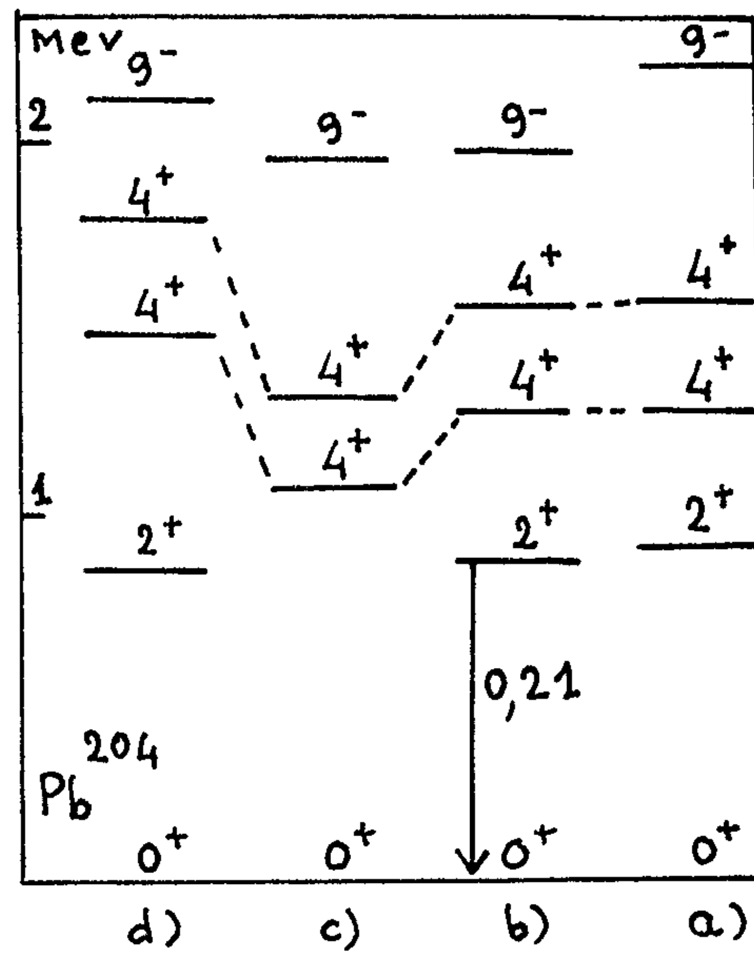


figure 2.

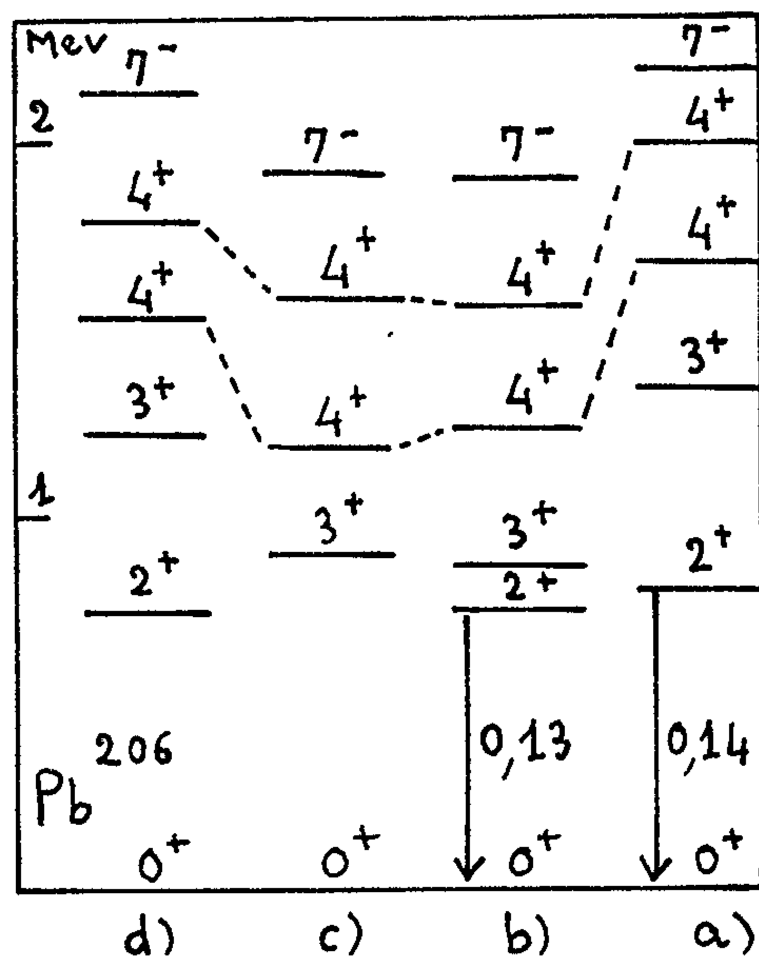


figure 3.

a, niveaux expérimentaux; *b*, niveaux calculés; *c*, force de paire; *d*, Kisslinger et Sorensen.
↓ Probabilité réduite de transition quadrupolaire (en $e^2\ 10^{-48}$ cm^4).

Dans le calcul des niveaux 2^+, H_q comme on s'y attendait apporte une contribution principale. Pour les niveaux 4^+, les interactions de paire apportent la contribution essentielle mais les niveaux se situent à environ 0,3 MeV au-dessous des niveaux expérimentaux sauf pour le ^{206}Pb où la différence atteint 0,5 MeV. Grâce à H_4, on atteint un très bon accord pour les deux premiers plombs, mais il reste une différence de 0,4 pour ^{206}Pb. Quant aux autres niveaux ($J = 2^+, 4^+$) H_q et H_4 sont tout à fait négligeables devant la force de paire.

Les résultats sont résumés dans les figures 1, 2 et 3. Les probabilités de transitions quadrupolaires du niveau 2^+ à l'état fondamental ont été aussi calculées. Les résultats sont comparés sur les figures aux calculs de Kisslinger-Sorensen (4) qui utilisent le formalisme de Belyaev.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) BARANGER, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 957.
(2) ARVIEU et VENERONI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 992 et 2155; 252, 1961, p. 670)
(3) BELYAEV, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 31, n° 11, 1959.
(4) KISSLINGER et SORENSEN, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 32, n° 9, 1960.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie euclidienne du champ de gravitation. Énergie gravitationnelle.* Note de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Définition d'une énergie gravitationnelle.* — Nous utilisons, dans un espace minkowskien, la métrique adaptée $\eta_{\mu\nu} = (-\delta_{pq}, \delta_{\mu 0})$ avec μ, $\nu = 1, 2, 3, 0$; $p, q = 1, 2, 3$. A partir d'une lagrangien

(1) $$L = \frac{1}{4}\psi_{\mu\nu,\rho}\psi^{\mu\nu,\rho} - \frac{k^2}{2}\psi_{\mu\nu}\psi^{\mu\nu}$$

relatif au champ de gravitation $\psi_{\mu\nu,\rho}$ formé avec le potentiel symétrique $\psi_{\mu\nu}$:

(2) $$\psi_{\mu\nu,\rho} = \partial_\mu\psi_{\nu\rho} - \partial_\nu\psi_{\mu\rho},$$

un principe variationnel conduit aux équations

(3) $$\partial^\rho\psi_{\rho\mu,\nu} = -k^2\psi_{\mu\nu}$$

pour des variations $\delta\psi_{\mu\nu}$ nulles à la limite du domaine d'intégration. Les équations (3) entraînent.

(4) $$\partial^\mu\psi_{\mu\nu} = 0 \quad \text{si} \quad k^2 \neq 0.$$

Nous supposerons que la condition (4), analogue à celle de Lorentz, est toujours réalisée.

Les systèmes (2), (3) et (4) sont identiques à ceux que nous avons autrefois proposés [1] pour décrire le comportement d'une particule de spin 2 (graviton). Ils diffèrent des relations analogues obtenues par W. Pauli et M. Fierz [2] par les conditions

$$k \neq 0, \qquad \psi^{(0)} = \frac{1}{3}\eta^{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} \neq 0, \qquad \psi^{(0)}_\mu = \frac{1}{3}\eta^{\nu\rho}\psi_{\mu\nu,\rho} \neq 0$$

et semblent impliquer le mélange des spins 2 et 0. On sait qu'une séparation des spins est toujours possible [3].

Les équations (3) sont uniquement valables dans le cas du vide et pour des champs faibles. S'il n'en est pas ainsi, nous substituerons à (3) les relations

(5) $$\partial^\rho\Psi_{\rho\mu,\nu} = -k^2\Psi_{\mu\nu} + \chi T_{\mu\nu},$$

$T_{\mu\nu}$ représentant l'énergie-impulsion totale qui crée le champ $\psi_{\mu\nu,\rho}$.

a. Dans le cas extérieur, c'est-à-dire hors des masses qui créent le champ, nous poserons.

(6) $$(T_{\mu\nu})_{\text{ext.}} = \Sigma_{\mu\nu} = -A\left(\psi_{\mu\rho,\sigma}\psi_\nu^{\rho,\sigma} - \frac{1}{4}\eta_{\mu\nu}\Psi_{\alpha\beta,\rho}\Psi^{\alpha\beta,\rho}\right),$$

$\Sigma_{\mu\nu}$ définit l'énergie gravitationnelle des divers champs.

$$\Psi_{\mu\nu,\rho} = \psi^{(1)}_{\mu\nu,\rho} + \psi^{(2)}_{\mu\nu,\rho} + \ldots.$$

b. Dans le cas intérieur, c'est-à-dire en présence des masses qui créent le champ

(7) $$(T_{\mu\nu})_{\text{int.}} = M_{\mu\nu} + \Sigma'_{\mu\nu}.$$

$\Sigma'_{\mu\nu}$ est l'énergie gravitationnelle des divers champs à l'exception de l'énergie propre du champ considéré. $M_{\mu\nu}$ représente l'énergie-impulsion matérielle que nous supposons identique à celle d'un fluide parfait

(8) $$M_{\mu\nu} = (M_0 c^2 + p) u_\mu u_\nu - p \eta_{\mu\nu}.$$

On admettra les valeurs habituelles $\chi = 8\pi G/c^4$, $A\chi$ = fini.

2. *Équations du mouvement.* — Des équations (5) résultent les conditions

(9) $$\partial^\mu T_{\mu\nu} \equiv \partial^\mu (M_{\mu\nu} + \Sigma'_{\mu\nu}) = 0$$

qui constituent les équations du mouvement. La définition (6) entraîne

(10) $$\partial^\mu \Sigma'_{\mu\nu} \equiv - A \chi \Psi_{\nu\rho,\sigma} T^{\rho\sigma},$$

en tenant compte des équations du champ (5). Compte tenu de (10), les équations du mouvement (9) s'écrivent :

(11) $$\partial^\mu M_{\mu\nu} = A \chi \Psi_{\nu\rho,\sigma} T^{\rho\sigma}.$$

3. *Application : Approximation newtonienne.* — Soit un champ unique $\psi_{\mu\nu,\rho}$ créé par la distribution de masse $M_{\mu\nu}$. Les équations du cas intérieur se réduisent à (5) avec $\Sigma'_{\mu\nu} = 0$. S'il existe un seul champ, l'énergie gravitationnelle est identique à l'énergie propre et disparaît dans (7). Le champ $\psi_{\mu\nu,\rho}$ satisfait alors

(12) $$\partial^\rho \psi_{\rho\mu,\nu} = \chi M_{\mu\nu} = \chi M_0 c^2 u_\mu u_\nu,$$

en négligeant les termes en k^2 et en supposant $p = 0$.

Supposons les mouvements lents ($u^p \ll u^0$) et les champs statiques suffisamment petits pour que les potentiels $\psi_{\mu\nu}$ admettent les développements suivants en fonction d'un paramètre $\varepsilon = 1/c$.

$$\psi_{00} = \varepsilon^2 \underset{2}{\psi}_{00} + O(\varepsilon^4), \qquad \psi_{p0} = \varepsilon^3 \underset{3}{\psi}_{p0} + O(\varepsilon^5), \qquad \psi_{pq} = \varepsilon^2 \underset{2}{\psi}_{pq} + O(\varepsilon^4).$$

En substituant dans (12) on obtient

$$\Delta \underset{2}{\psi}_{00} = -\chi_1 M_0, \qquad \Delta \underset{3}{\psi}_{p0} = \chi_1 M_0 v^p, \qquad \Delta \underset{2}{\psi}_{pq} = 0 \qquad \left(\chi = \frac{\chi_1}{c^4}\right),$$

c'est-à-dire les solutions

(13) $$\underset{2}{\psi}_{00} = -2U, \qquad \underset{3}{\psi}_{p0} = 2 v^p U, \qquad \underset{2}{\psi}_{pq} = 0,$$

U étant le potentiel newtonien tel que

$$\Delta U = 4\pi G M_0.$$

4. *Application : Mouvement d'une particule d'épreuve.* — Considérons une particule de masse m_0 plongée dans le champ de gravitation $\psi_{\mu\nu,\rho}$

créé par le corps de masse $M_0 \gg m_0$. Les équations du champ relatives à $\psi_{\mu\nu,\rho}$ ne sont pas sensiblement modifiées par la présence de la particule d'épreuve. Au point où se trouve la particule d'épreuve ($M_{\mu\nu} = 0$), $\psi_{\mu\nu,\rho}$ est donc solution des équations (5) relatives au vide

$$\partial^\rho \psi_{\rho\mu,\nu} = -k^2 \psi_{\mu\nu} + \chi \Sigma_{\mu\nu}(\psi). \tag{14}$$

D'autre part, le champ $\psi'_{\mu\nu,\rho}$ créé par la particule d'épreuve m_0 doit satisfaire les équations (5) du cas intérieur qui, compte tenu de (14) se réduisent à

$$\partial^\rho \psi'_{\rho\mu,\nu} = -k^2 \psi'_{\mu\nu} + \chi(m_{\mu\nu} + s_{\mu\nu}(\psi, \psi')) \tag{15}$$

$m_{\mu\nu} = m_0 c^2 u_\mu u_\nu$ est l'énergie-impulsion de la particule d'épreuve. (14) entraîne

$$\partial^\mu m_{\mu\nu} = A\chi \psi'_{\nu\rho,\sigma} \Sigma^{\rho\sigma} + A\chi \psi_{\nu\rho,\sigma}(m^{\rho\sigma} + s^{\rho\sigma}(\psi, \psi')). \tag{16}$$

Les champs ψ, ψ' sont finis dans la mesure où $\chi M_{\mu\nu} \sim \varepsilon^4 M_{\mu\nu} \sim \varepsilon^2 M_0$ est fini. Tous les termes de (16) sont ainsi de l'ordre de $1/\varepsilon^4$ ($\Sigma \sim A\psi^2 \sim A \sim 1/\varepsilon^4$). Toutefois, au point où est située la particule d'épreuve, $\psi_{\mu\nu,\rho} \ll \psi'_{\mu\nu,\rho}$. Pour toutes les vérifications expérimentales, on peut donc négliger les termes en $\Sigma^{\rho\sigma}$ et en $\psi_{\nu\rho,\sigma} s^{\rho\sigma}$ (en $u^4 = 1/r^4$). Il vient alors

$$\partial^\mu m_{\mu\nu} = \chi A \psi_{\nu\rho,\sigma} m^{\rho\sigma} + O(u^4),$$

c'est-à-dire

$$u^\mu \partial_\mu u_\nu = \chi A \psi_{\nu\rho,\sigma} u^\rho u^\sigma + O(u^4); \tag{17}$$

le principe d'équivalence se trouve ainsi très approximativement (mais non rigoureusement) vérifié, les termes en m_0 disparaissant de (17).

Supposons les mouvements lents ($u^p \ll u^0$). (17) admet l'approximation

$$\frac{d^2 x^p}{dt^2} = -\chi A c^2 \partial_p \psi_{00} = \operatorname{grad} U, \tag{18}$$

avec

$$U = -\chi A \psi_{00}.$$

D'où, en comparant avec (13)

$$U = -\frac{1}{2}\psi_{00} = -\frac{c^2}{2}\psi_{00}, \qquad \chi = \frac{8\pi G}{c^4}, \qquad A = \frac{c^4}{16\pi G} \qquad \left(\chi A = \frac{1}{2}\right). \tag{19}$$

A l'approximation admise (c'est-à-dire aux termes en $u^4 = 1/r^4$ près) les équations du mouvement d'une planète s'obtiendraient donc en résolvant (14) et (17) c'est-à-dire

$$\partial^\rho \psi_{\rho\mu,\nu} = -k^2 \psi_{\mu\nu} + O(u^4),$$
$$u^\mu \partial_\mu u_\nu = \chi A \psi_{\nu\rho,\sigma} u^\rho u^\sigma + O(u^4).$$

Une justification résiderait dans la prévision des avances des périhélies.

(1) M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 187; *Ann. Phys.*, 1942, p. 158.
(2) W. Pauli et M. Fierz, *Helv. Phys. Acta*, 12, fasc. 4.
(3) L. de Broglie, *Théorie générale des particules à spin*, p. 180.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Mouvement d'une planète en théorie du graviton.* Note de M[lle] **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans l'espace-temps de Minkowski, le champ de gravitation $\psi_{\mu\nu,\rho}$ créé par une masse dans le vide sera défini en fonction des potentiels symétriques $\psi_{\mu\nu}$ par

$$\psi_{\mu\nu,\rho} = \partial_\mu \psi_{\nu\rho} - \partial_\nu \psi_{\mu\rho}. \tag{1}$$

Nous adopterons comme équations du champ [1], [2] dans le vide, en première approximation

$$\partial^\rho \psi_{\rho\mu,\nu} = -k^2 \psi_{\mu\nu} \tag{2}$$

qui entraînent

$$\partial^\mu \psi_{\mu\nu} = 0. \tag{3}$$

1. *Solution statique à symétrie sphérique.* — Considérons le champ de gravitation créé par une masse statique à symétrie sphérique. Dans un système de coordonnées cartésiennes, les potentiels de gravitation liés à une telle masse ont la forme

$$\psi_{ij} = -B\delta_{ij} - (A - B)\frac{x_i x_j}{r^2}, \qquad \psi_{i0} = D\frac{x^i}{r}, \qquad \psi_{00} = C \tag{4}$$

[i, $j = 1, 2, 3$; δ_{ij} est le symbole de Kronecker, $r^2 = (x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2$], où A, B, C, D sont des fonctions arbitraires de r.

La résolution des équations (2) dans ce cas, compte tenu de (3), conduit à

$$\begin{cases} A = -\dfrac{b}{r^3} e^{-kr}(kr+1), & B = \dfrac{b}{2r} e^{-kr}\left(k^2 + \dfrac{k}{r} + \dfrac{1}{r^2}\right), \\ D = 0, & C = \dfrac{2a}{r} e^{-kr}, \end{cases} \tag{5}$$

où a et b sont deux constantes d'intégration arbitraires.

2. *Séparation des spins.* — Les équations (1), (2) et (3) sont valables pour un mélange de particules de spins 2 et 0. On peut séparer [3] les deux contributions en posant

$$\psi_{\mu\nu} = \psi^{(0)}_{\mu\nu} + \psi^{(2)}_{\mu\nu}, \tag{6}$$

$$\psi_{\rho\mu,\nu} = \psi^{(0)}_{\rho\mu,\nu} + \psi^{(2)}_{\rho\mu,\nu}, \tag{7}$$

avec

$$\begin{cases} \psi^{(0)}_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu}\psi^{(0)} + \dfrac{1}{k^2}\partial_\mu \partial_\nu \psi^{(0)} \\ \psi^{(0)}_{\mu\nu,\rho} = \eta_{\nu\rho}\psi^{(0)}_\mu - \eta_{\mu\rho}\psi^{(0)}_\nu. \end{cases} \qquad (\eta_{\mu\nu} = -1, -1, -1, +1). \tag{8}$$

On a défini

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{3}\eta^{\mu\nu}\psi_{\mu\nu}, \qquad \psi^{(0)}_\mu = \frac{1}{3}\eta^{\nu\rho}\psi_{\mu\nu,\rho}. \tag{9}$$

3. *Trajectoire d'une planète.* — A l'approximation admissible, on sait (²) que les équations du mouvement d'une planète s'écrivent

$$u^{\mu}\partial_{\mu}u_{\nu}=\chi\Lambda\psi_{\nu\rho,\sigma}u^{\rho}u^{\sigma} \qquad \left(\chi\Lambda=\frac{1}{2}\right), \tag{10}$$

où $\psi_{\mu\nu,\rho}$ est solution de

$$\partial^{\rho}\psi_{\rho\mu,\nu}=-k^2\psi_{\mu\nu}. \tag{11}$$

En tenant compte de la décomposition (7), les équations du mouvement peuvent se mettre sous la forme

$$2u^{\mu}\partial_{\mu}u_{\rho}=\{\alpha^{(0)}\psi^{(0)}_{\rho\mu,\nu}+\alpha^{(2)}\psi^{(2)}_{\rho\mu,\nu}\}u^{\mu}u^{\nu}, \tag{12}$$

Or, les $\psi_{\mu\nu}$ à symétrie sphérique solutions de (11) sont donnés par (4) et (5). On montre alors aisément que la trajectoire est plane. En supposant k négligeable, les équations de la trajectoire dans ce plan ($z=0$) ($x^1=x$, $x^2=y$, $x^3=z$) sont

$$\begin{cases} x''=-\alpha^{(2)}\dfrac{ax}{r^3}(1+x'^2+y'^2)+\dfrac{1}{3}(\alpha^{(0)}-\alpha^{(2)})\left(\dfrac{a}{r^2}x'r'-\dfrac{ax}{r^3}\right), \\ y''=-\alpha^{(2)}\dfrac{ay}{r^3}(1+x'^2+y'^2)+\dfrac{1}{3}(\alpha^{(0)}-\alpha^{(2)})\left(\dfrac{a}{r^2}y'r'-\dfrac{ay}{r^3}\right). \end{cases} \tag{13}$$

On a posé $x'=dx/ds$, ... La loi des aires s'écrit ici

$$xy'-yx'=\frac{h}{c}e^{\frac{\beta}{r}} \qquad \left[\text{avec } \beta=-\frac{1}{3}(\alpha^{(0)}-\alpha^{(2)})\,a\right]. \tag{14}$$

On a, d'autre part

$$x'x''+y'y''=\frac{(\gamma-\beta)r'}{r^2}(1+x'^2+y'^2)+\frac{2\beta r'}{r^2} \qquad (\gamma=-\alpha^{(2)}a). \tag{15}$$

Examinons le cas où $\gamma=\beta$ (c'est-à-dire $\alpha^{(0)}=4\alpha^{(2)}$). L'intégrale de (15) est alors

$$x'^2+y'^2=-\frac{4\beta}{r}+\text{K}. \tag{16}$$

En coordonnées polaires ($x=r\cos\varphi$, $y=r\sin\varphi$), posant $u=1/r$ (avec $ds^2=-dx^2-dy^2-dz^2+c^2\,dt^2$), (14) et (16) conduisent à

$$\left(\frac{du}{d\varphi}\right)^2+u^2=\frac{c^2}{h^2}e^{-2\beta u}(\text{K}-4\beta u). \tag{17}$$

En différentiant par rapport à φ et en développant pour u petit, il vient

$$\frac{d^2u}{d\varphi^2}+u=-\frac{\beta c^2}{h^2}(2+\text{K})+\frac{2\beta^2c^2}{h^2}(\text{K}+4)\,u-\frac{6\beta^3c^2}{h^2}\left(2+\frac{\text{K}}{3}\right)u^2+\text{O}(u^3). \tag{18}$$

La comparaison avec la trajectoire newtonienne conduit à poser

$$\beta(2+\text{K})=-\frac{\text{GM}}{c^2} \qquad (\text{M, masse du corps central}) \tag{19}$$

soit, puisque $\beta = \gamma = -\alpha^{(2)} a$

$$-\alpha^{(2)} a(2 + K) = -\frac{GM}{c^2} \tag{20}$$

où a et K sont deux constantes d'intégration arbitraires. On pourra poser

$$a(2 + K) = \frac{GM}{c^2} \tag{21}$$

et, puisque a intervient dans (5) ($\psi_{00} = 2a/r\, e^{-kr} \simeq 2a/r$) l'approximation newtonienne des mouvements lents conduit a

$$U = \frac{GM}{r} = \frac{c^2}{2}\psi_{00}, \qquad \text{d'où} \qquad a = \frac{GM}{c^2} \qquad \text{et} \qquad K = -1. \tag{22}$$

Il résulte alors de (20) et (22) le choix

$$\alpha^{(2)} = 1. \tag{23}$$

En se limitant aux termes du premier ordre en u, l'équation (18) s'écrit alors

$$\frac{d^2 u}{d\varphi^2} + u = \frac{GM}{h^2} + \frac{6GM}{c^2}\frac{GM}{h^2}u. \tag{24}$$

Une résolution approchée de cette équation, suivant une méthode bien connue, conduit à une avance de périhélie de

$$\delta\varphi = \frac{6\pi GM}{c^2}\frac{GM}{h^2} \tag{25}$$

par révolution, ce qui est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux.

(1) M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 212, 1941, 187; *Ann. Phys.*, 1942, p. 148.
(2) M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2475.
(3) L. de Broglie, *Théorie générale des particules à spin.*

THERMOCINÉTIQUE. — *Refroidissement, par une paroi conductrice, d'un gaz en compression.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Soit un gaz enfermé dans un cylindre, le volume initial v_0 étant devenu $v_1 = v_0 (1 - a)$ après un coup de piston de durée très brève θ, le mouvement du piston réalisant la loi de variation de volume $v = v_0 (1 - at/\theta)$. La paroi est supposée rester à la température T_0. La température T dans la masse est $T_0(v_0/v)^{(\gamma-1)}$, soit, en fin de compression, $T_0(1-a)^{-(\gamma-1)}$, la chaleur engendrée dans l'unité de volume est $(\gamma-1)a\,\theta^{-1} c\rho_0 T_0(1-at/\theta)^{-(\gamma+1)}$, et la masse spécifique ρ est prise, avant le calcul final, égale à $\rho_0 v_0/v$, bien qu'à la paroi où règne la température T_0, elle soit plus élevée dans le rapport T/T_0. Nous n'en tiendrons pas compte, afin de laisser à l'équation de la chaleur son caractère linéaire, ce qui, comme on le verra tout à l'heure, introduira une difficulté. Du reste, la présente théorie n'est qu'approchée, il faudrait reconsidérer le problème devant la thermodynamique. Nous traiterons le problème avec une seule coordonnée géométrique x, selon l'épaisseur du fluide que nous pouvons supposer infinie, et l'équation de la chaleur se formule alors :

$$\lambda T_{xx} - c\rho_0\left(1-\frac{at}{\theta}\right)^{-1} T_t + a\theta^{-1}(\gamma-1)\left(1-\frac{at}{\theta}\right)^{-(\gamma+1)} = 0.$$

Remarquons bien que le dégagement de chaleur ne se produisant qu'au fur et à mesure du déplacement du piston, nous n'aurions pas le droit de calculer la fuite de chaleur comme résultant de la mise en contact d'une masse chaude avec une paroi froide. Normalisons l'équation précédente en posant :

$$T = VT_0, \qquad at = \theta\tau, \qquad x\sqrt{c\rho} = \sqrt{\lambda}\,\xi, \qquad \xi\tau^{-\frac{1}{2}} = u,$$

ce qui donne :

(1) $$V_{\xi\xi} - (1-\tau)^{-1} V_\tau + (\gamma-1)(1-\tau)^{-(\gamma+1)} = 0.$$

Nous chercherons la solution sous la forme

(2) $$V = f_0(u) + \tau f_1(u) + \tau^2 f_2(u) + \tau^3 f_3(u) + \ldots$$

Nous devons écrire, au titre des conditions aux limites, qu'à la paroi, $(u = 0)$, la fonction V a la valeur fixe 1, d'où $f_0(0) = 1$, et $f_i(0) = 0$ pour $i \geq 1$.

En pleine masse ($u = \infty$, à cause de $\xi = \infty$), la température serait celle qui résulte de la loi de compressibilité adiabatique, $V_1 = (1-\tau)^{-(\gamma-1)}$, $f_i(\infty)$ serait alors égal au coefficient de τ^i dans le développement de V_1. Il se trouve qu'à partir de $f_3(\infty)$ ceci n'est plus exact : on doit y voir, en particulier, la conséquence de l'approximation faite sur ρ.

En fait, les f_i étant par nécessité calculés par des développements en série en u, nuls en $u = 0$, nous exprimerons la condition à l'infini en écrivant, selon une procédure que nous avons déduite de nos études sur la cohérence et l'interpolation, et dont nous avons déjà donné un exemple dans une Note précédente [1], que le paramètre qu'il faut déterminer par la condition imposée à $f_i(+\infty)$, est tel que le développement f_i, de forme alternée, est cohérent et qu'il lui correspond un terme constant A_i tel que la valeur du développement f_i ainsi complété soit nulle à l'infini, autrement dit, tel que $f_i(+\infty)$ soit égal à $-A_i$, c'est-à-dire, enfin, que nous nous contenterons d'exprimer la condition de cohérence du développement, laquelle entraîne pour $f_i(+\infty)$ une valeur finie à l'infini.

D'après (2), l'équation de la chaleur (1) va prendre la forme d'une identité en τ et conduire ainsi à un système d'équations différentielles dont l'intégration, grâce aux conditions aux limites, donnera les fonctions $f_i(u)$ et par suite la solution de (1),

$$(3)\quad \begin{cases} f''_0+\dfrac{u}{2}f'_0=0, \\ f''_1+\dfrac{u}{2}f'_1-f_1=-(\gamma-1)-\dfrac{u}{2}f'_0, \\ f''_2+\dfrac{u}{2}f'_2-2f_2=-(\gamma^2-1)-\dfrac{u}{2}f'_1+f_1-\dfrac{u}{2}f'_0, \\ f''_3+\dfrac{u}{2}f'_3-3f_3=-\dfrac{(\gamma^2-1)(\gamma+2)}{2}-\dfrac{u}{2}f'_2+2f_2-\dfrac{u}{2}f'_1+f_1-\dfrac{u}{2}f'_0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

f_0 est une constante égale à 1.

f_1 est donné par la série

$$(4)\quad \frac{\sqrt{\pi}f_1(u)}{\gamma-1}=a_1u+a_2u^2+a_3u^3+a_5u^5+a_7u^7+a_9u^9+\ldots.$$

Pour ν impair, le terme général a_ν a l'expression

$$(5)\quad a_\nu=(-1)^\nu\frac{\dfrac{\sqrt{\pi}}{2}}{\left(1-\dfrac{\nu}{2}\right)!}\,\frac{-a_1}{\nu!}.$$

La cohérence exige que l'expression reste valable pour ν pair. C'est réalisé d'office pour $\nu > 2$, à cause de la factorielle d'entier négatif du dénominateur. Ce sera réalisé ainsi pour le terme a_2 qui semblait aberrant et recevait la valeur $-\sqrt{\pi/2}$, si le paramètre a_1 reçoit, lui, la valeur $+2$. $f_1(u)$ est aussi complètement déterminé.

$f_2(u)$, défini par la 3e équation du système (3), aura une solution de la forme

$$(6)\quad \frac{6\sqrt{\pi}f_2(u)}{\gamma-1}=b_1u+b_2u^2+b_3u^3+b_4u^4+b_5u^5+b_7u^7+b_9u^9+b_{11}u^{11}+\ldots.$$

Les coefficients b_2 et b_4, qui semblent aberrants comme le semblait a_2, ont les valeurs respectives $-3(\gamma+1)\sqrt{\pi}$ et $-\gamma\sqrt{\pi}/4$. Le coefficient b_ν a, pour ν pair, l'expression :

$$(7) \qquad b_\nu = (-1)^\nu \frac{\frac{3\sqrt{\pi}}{4}}{\left(2-\frac{\nu}{2}\right)!}[-b_1+(\nu-1)(\nu-5)]\frac{1}{\nu!}.$$

Il n'y a pas de terme de rang pair différent de zéro pour $\nu > 4$, et la cohérence sera établie, b_2 et b_4 rentrant dans la loi (7), si b_1 reçoit la valeur $(8\gamma+5)$; f_2 est alors complètement déterminé.

$f_3(u)$ est cherché sous la forme

$$(8) \quad \frac{\sqrt{\pi} f_3(u)}{2(\gamma-1)} = c_1 u + c_2 u^2 + c_3 u^3 + c_4 u^4 + c_5 u^5 + c_6 u^6 + c_7 u^7 + c_9 u^9 + c_{11} u^{11} + c_{13} u^{13} + \ldots$$

Les coefficients C_2, C_4, C_6 aberrants rentrent dans l'ordre et le développement est cohérent si c_1 reçoit la valeur $(8\gamma^2+10\gamma+1)/60$.

Les valeurs $f_0(\infty)$, $f_1(\infty)$, $f_2(\infty)$ étaient celles que faisait prévoir la théorie approximative présentée, à savoir 1, $(\gamma-1)$, $\gamma(\gamma-1)/2$. Mais on trouve pour $f_3(\infty)$ la valeur $(\gamma^3+\gamma-2)/6$ au lieu de $(\gamma^3-\gamma)/6$.

Les pertes par la paroi se calculent en intégrant de 0 à t le produit de $(\lambda V_x)_0$ par T_0 et la valeur instantanée de la surface de paroi. On trouve pour $(\lambda V_x)_0$:

$$(\lambda V_x)_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\gamma-1)\sqrt{\frac{c\rho'_0\lambda_0}{\theta}}\,a \times\left[\left(\frac{t}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}} + a\frac{8\gamma+5}{12}\left(\frac{t}{\theta}\right)^{\frac{3}{2}} + a^2\frac{128\gamma^2+272\gamma+209}{480}\left(\frac{t}{\theta}\right)^{\frac{5}{2}}+\ldots\right].$$

On a remplacé ρ_0, densité en l'absence de conduction par la paroi, par la valeur effective $\rho'_0 = \rho_0(1-a)^{-(\gamma-1)}$.

Il faut remarquer que les fuites de chaleur sont proportionnelles non à $\sqrt{t}$, mais à $t\sqrt{t}$.

Nous avons calculé la diminution relative de la pression atteinte, dans le cas d'un cylindre de 10 cm de diamètre, 15 cm de hauteur, avec le taux de compression $a = 0,5$, la compression durant 0,02 s. Avec l'air, l'hydrogène et l'hélium, nous avons trouvé respectivement 0,004, 0,009 0,024, nombres très faibles.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 378.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Développement en série du potentiel au voisinage des courbes qui limitent les distributions superficielles de charges ayant la symétrie de révolution.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons d'abord le voisinage de l'arête A d'un disque circulaire normal à l'axe de révolution (*fig.* 1). Avec les coordonnées r, θ, l'équation aux dérivées partielles du potentiel s'écrit

$$\delta V = LV, \tag{1}$$

en posant

$$\delta = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}, \qquad R = \frac{r}{a}, \tag{2}$$

$$L = \frac{1}{(1 - R\cos\theta)}\left\{\cos\theta\frac{\partial}{\partial R} - \frac{\sin\theta}{R}\frac{\partial}{\partial \theta}\right\}. \tag{3}$$

Partant d'une solution V_1 obéissant à $\delta V_1 = 0$, on peut faire de (1) une formule d'itération

$$\delta V_{k+1} = LV_k \tag{4}$$

qui donne V_2, V_3, ... La somme $V = \sum_{i=1}^{\infty} V_i$ est une solution de l'équation (1). C'est la méthode de Picard [1]. Comme l'opérateur δ est le laplacien du plan en coordonnées polaires, dont les solutions sont connues, on pourra par cette méthode passer au problème de révolution correspondant. On obtient ainsi un développement suivant les puissances croissantes de R et nous allons nous limiter aux termes en R^4 inclus. Dans ces conditions il suffit de développer le facteur $(1 - R\cos\theta)^{-1}$ de (3) jusqu'à la puissance R^2.

Pour le système plan correspondant à la figure 1 et pour une densité superficielle de charge donnée, développable en série entière

$$\sigma(r) = \sigma_0 + \sigma'_0 r + \sigma''_0 \frac{r^2}{2} + \sigma'''_0 \frac{r^3}{6} + \ldots. \tag{5}$$

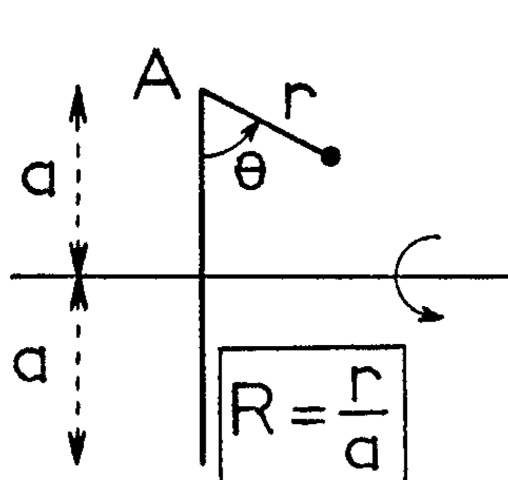


Fig. 1.

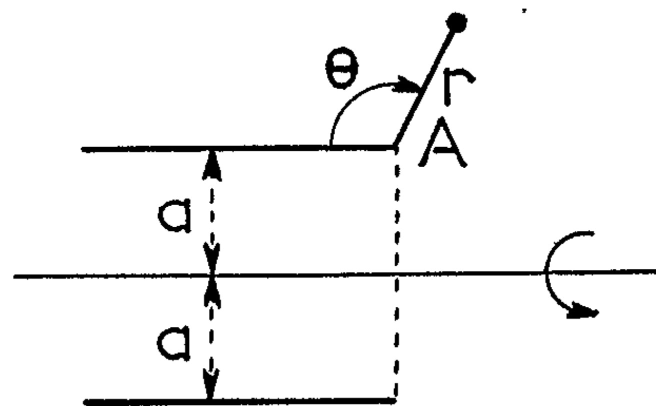


Fig. 2.

on a la solution [2]

$$V = V_A + \{\text{termes réguliers}\} + \sum_{n=1}^{\infty} C_n r^n F(n), \tag{6}$$

avec

$$C_n = \frac{\sigma_0^{(n-1)}}{2\pi\varepsilon_0} \frac{a^n}{n!}, \qquad F(n) = \theta \sin(n\theta) - \operatorname{Log} R \cos(n\theta). \tag{7}$$

On pourra partir de chacun des termes de (6) qui obéit à $\delta V = 0$ et le processus (4) nous conduira, à l'approximation choisie du 4e ordre, à la solution du problème de révolution.

Dans la suite des calculs, on aura à appliquer l'opérateur L de (3) à des expressions du type

$$\psi_k = R^p \cos(q\theta) \qquad \text{ou} \qquad \Phi_k = R^p F(q); \tag{8}$$

après réarrangement on obtient les expressions

$$\begin{aligned} L\psi_k = {} & \frac{R^{p-1}}{2}\{(p+q)\cos(q-1)\theta + (p-q)\cos(q+1)\theta\} \\ & + \frac{R^p}{4}\{(p+q)\cos(q-2)\theta + 2p\cos(q\theta) + (p-q)\cos(q+2)\theta\} \\ & + \frac{R^{p+1}}{4}\{(p+q)\cos(q-1)\theta + (p-q)\cos(q+1)\theta\} \\ & + \frac{R^{p+1}}{8}\{(p+q)\cos(q-3)\theta + (p-q)\cos(q-1)\theta \\ & \qquad + (p+q)\cos(q+1)\theta + (p-q)\cos(q+3)\theta\}, \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} L\Phi_k = {} & \frac{R^{p-1}}{2}\{(p+q)F(q-1) + (p-q)F(q+1) - 2\cos(q-1)\theta\} \\ & + \frac{R^p}{4}\{(p+q)F(q-2) + 2pF(q) + (p-q)F(q+2) \\ & \qquad - 2[\cos(q\theta) + \cos(q-2)\theta]\} \\ & + \frac{R^{p+1}}{4}\{(p+q)F(q-1) + (p-q)F(q+1) - 2\cos(q-1)\theta\} \\ & + \frac{R^{p+1}}{8}\{(p+q)F(q-3) + (p-q)F(q-1) + (p+q)F(q+1) \\ & \qquad + (p-q)F(q+3) - 2[\cos(q+1)\theta + \cos(q-3)\theta]\}. \end{aligned} \tag{10}$$

Pour intégrer (4) on voit qu'on aura au second membre des termes du type $R^p F(q)$ et $R^p \cos(q\theta)$.

Il faudra choisir des solutions W de $\delta W = R^p F(q)$ qui n'introduisent pas de nouvelles charges sur la surface, c'est-à-dire qui obéissent aux conditions

$$[\partial_\theta W]_{\theta=0} = [\partial_\theta W]_{\theta=2\pi}. \tag{11}$$

On trouve aisément la solution

$$W = \frac{R^{p+2}}{(p+2)^2 - q^2}\left\{F(q) - \frac{q}{p+2}F(p+2) + \frac{2\cos(q\theta)}{p+q+2}\right\}. \tag{12}$$

De même, les solutions de $\partial W = R^p \cos(q\theta)$ qui obéissent à (11) s'écrivent

$$W = \frac{R^{p+2}}{(p+2)^2 - q^2} \cos(q\theta). \tag{13}$$

A l'aide des formules (9), (10) et (12), (13) on trouve aisément le développement cherché, soit

$$\begin{aligned}
V = V_A &+ \{\text{termes réguliers}\} \\
&+ \frac{\sigma_0 a}{2\pi\varepsilon_0} \left\{ RF(1) + \frac{R^2}{4} F(0) + \frac{3R^3}{32} [F(-1) + F(1)] - \frac{R^3}{64} \cos\theta \right. \\
&\qquad \left. + \frac{5R^4}{128} [F(-2) + F(2)] + \frac{9R^4}{128} F(0) - \frac{7R^4}{768} \cos(2\theta) - \frac{3R^4}{256} \right\} \\
&+ \frac{\sigma'_0}{2\pi\varepsilon_0} \frac{a^2}{2} \left\{ R^2 F(2) + \frac{R^3}{4} \left[F(1) - \frac{1}{3} F(3) \right] + \frac{3R^4}{32} F(0) \right. \\
&\qquad \left. + \frac{R^4}{12} \left[F(2) - \frac{1}{2} F(4) \right] - \frac{R^4}{144} \cos(2\theta) \right\} \\
&+ \frac{\sigma''_0}{2\pi\varepsilon_0} \frac{a^3}{6} \left\{ R^3 F(3) + \frac{R^4}{4} \left[F(2) - \frac{1}{2} F(4) \right] \right\} \\
&+ \frac{\sigma'''_0}{2\pi\varepsilon_0} \frac{a^4}{24} \{ R^4 F(4) \}.
\end{aligned} \tag{14}$$

La même méthode s'applique au bord de l'arête d'une distribution cylindrique (*fig.* 2). F (n) ayant toujours la signification (7) et en posant

$$G(n) = \theta \cos(n\theta) + \operatorname{Log} R \sin(n\theta), \tag{15}$$

on trouve

$$\begin{aligned}
V = V_A^c &+ (\text{termes réguliers nuls à l'origine}) \\
&+ \frac{\sigma_0 a}{2\pi\varepsilon_0} \left\{ RF(1) - \frac{R^2}{4} [G(0) - G(2)] \right. \\
&\qquad - \frac{R^3}{96} [9F(-1) - 15F(1) + 8F(3)] - \frac{R^3}{64} \cos\theta \\
&\qquad \left. + \frac{R^4}{128} [5G(-2) - 12G(0) + 11G(2) - 4G(4)] + \frac{25R^4}{2304} \sin(2\theta) \right\} \\
&+ \frac{\sigma'_0}{2\pi\varepsilon_0} \frac{a^2}{2} \left\{ R^2 F(2) - \frac{R^3}{4} [G(1) - G(3)] \right. \\
&\qquad \left. + \frac{R^4}{96} [16F(2) - 9F(0) - 8F(4)] - \frac{R^4}{144} \cos(2\theta) \right\} \\
&+ \frac{\sigma''_0}{2\pi\varepsilon_0} \frac{a^3}{6} \left\{ R^3 F(3) - \frac{R^4}{4} [G(2) - G(4)] \right\} \\
&+ \frac{\sigma'''_0}{2\pi\varepsilon_0} \frac{a^4}{24} \{ R^4 F(4) \}.
\end{aligned} \tag{16}$$

Ces formules (14) et (16) sont équivalentes à celles données par M. Gélard ([3]), mais elles sont obtenues par une méthode différente.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

([1]) Pour l'application de cette méthode au potentiel des conducteurs de révolution on pourra consulter la communication de l'auteur au 2ᵉ Congrès de l'A.F.C.A.L.T.I., Paris, 1961.

([2]) PH. DURAND, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1865.

([3]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1871.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Variation de la mobilité des électrons dans le germanium irradié à basse température par des neutrons rapides.* Note (*) de M. **Nguyen Van Dong**, Mme **Lydie Koch** et M. **Nguyen Dinh Tuong**, présentée par M. Francis Perrin.

Des échantillons de germanium de type N ont été bombardés par des neutrons rapides à 77°K. L'étude de la mobilité des électrons dans le domaine des faibles flux intégrés nous a permis de mettre en évidence la création de fortes concentrations locales de défauts dans le réseau cristallin.

Considérations théoriques. — Un modèle des défauts créés dans un semi-conducteur par des neutrons rapides a été récemment proposé par Gossick [1] et Crawford et Cleland [2]. En plus des défauts relativement isolés, les neutrons rapides créent dans un réseau cristallin des régions fortement désordonnées. Dans le cas du germanium de type N, ces régions dégénèrent en type P, d'où la formation des jonctions P-N, donc des zones de charge d'espace dépourvues de porteurs libres. Le processus de dispersion des porteurs majoritaires par les zones de charge d'espace peut être prédominant au début du bombardement. D'autre part, nous avons pensé que l'effet serait plus prononcé en irradiant le cristal à basse température.

L'étude de la mobilité des porteurs libres en fonction des faibles flux intégrés fournit un moyen approprié pour détecter ces régions. Cette considération est justifiée par le fait que les défauts isolés affectent moins la mobilité des porteurs de charge que leur concentration. On démontre [1] que pour des faibles flux intégrés Φ des neutrons, la mobilité apparente μ_M a pour expression

$$\mu_M = \mu_0 \frac{1 - \dfrac{\overline{V}\Sigma\Phi}{4}}{1 + \dfrac{\overline{V}\Sigma\Phi}{2}}, \qquad (1)$$

où μ_0, mobilité des électrons en l'absence des régions de désordre, peut être considérée comme constante au début du bombardement; $\overline{V}$ est le volume moyen d'une zone de charge d'espace entourant une région P, Σ la probabilité par centimètre pour qu'un neutron crée une telle région.

Résultats expérimentaux. — Le bombardement a été effectué à la pile EL.2 de Saclay. Le cristal est logé à l'intérieur d'un solénoïde fournissant un champ de 400 gauss. Un blindage en cadmium permet d'éliminer les neutrons thermiques. L'ensemble est placé dans un bain d'azote liquide dont le niveau est gardé constant au cours de l'irradiation.

La figure 1 représente les variations du rapport μ_M/μ_0 pour un cristal de type N dont la concentration électronique initiale est égale à $1{,}6.10^{14}$ cm^{-3}. On note que la courbe présente au début sa concavité vers le haut, conformément à la relation (1). La pente de la tangente à l'origine permet de

calculer le volume moyen de la zone de charge d'espace. En ne tenant compte que des neutrons d'énergie supérieure à 0,6 MeV, capables de créer des régions de désordre assez grandes (de l'ordre de 100 Å) et dont le nombre est estimé égal à 15 % du flux total, on obtient $\overline{V} = 1{,}6.10^{-13}$ cm³

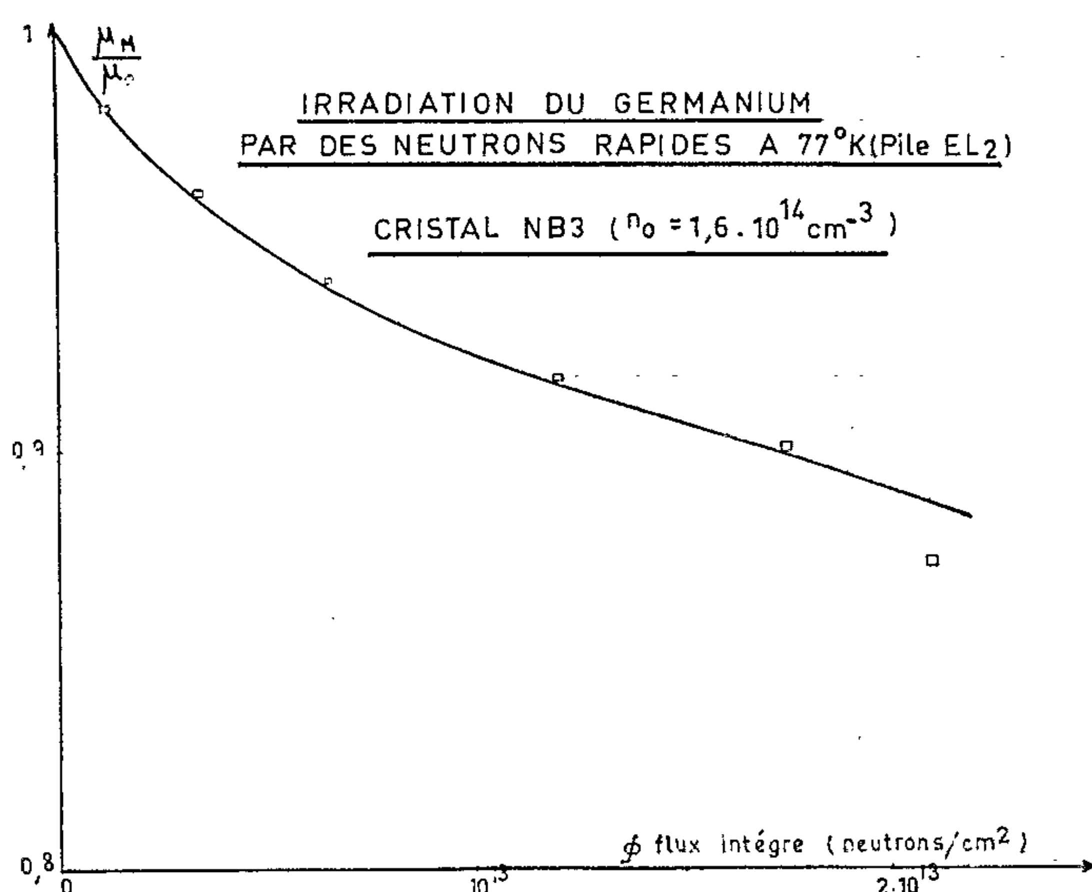


Fig. 1.

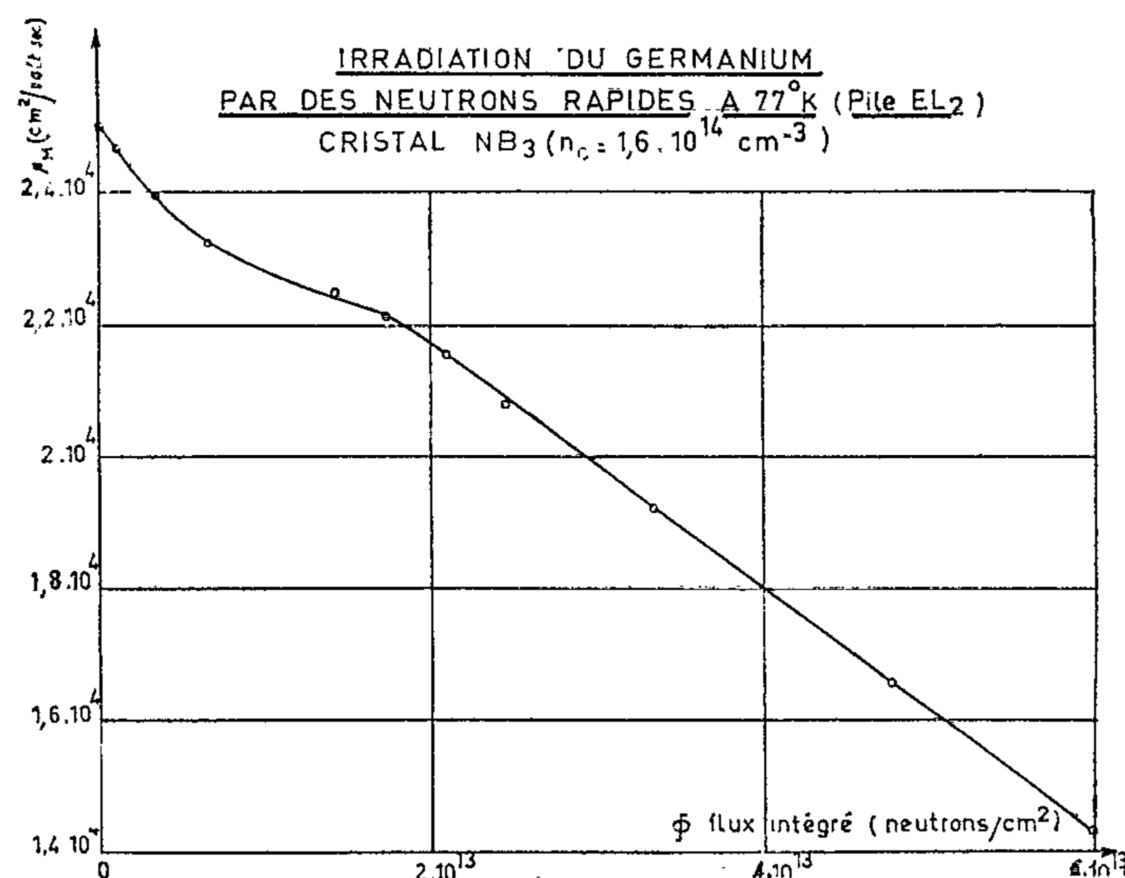


Fig. 2.

en prenant $\Sigma = 0{,}13$ cm⁻¹, d'où le rayon moyen de la zone de charge d'espace $\overline{R} \simeq 3\,500$ Å. De la relation établie par Gossick ([1]), on déduit la valeur du rayon moyen d'une région de désordre : $\bar{r} = 50$ Å.

Pour des flux intégrés plus importants et dans la limite où le cristal reste encore extrinsèque, la relation (1) n'est plus valable; l'action des

défauts relativement isolés n'est pas négligeable et le terme μ_0 dû au mode de dispersion par le réseau doit décroître. On constate alors que la mobilité décroît linéairement en fonction du flux des neutrons (*fig.* 2).

Conclusion. — Les variations de la mobilité des électrons dans le germanium N sous l'action des neutrons rapides sont conformes au modèle des régions de désordre.

Des expériences analogues effectuées avec des neutrons monocinétiques permettraient d'apporter plus de lumière sur ce nouveau modèle des défauts.

(*) Séance du 24 juillet 1961.
(1) B. R. GOSSICK, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1214.
(2) J. H. CRAWFORD Jr. et J. W. CLELAND, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1204.

MAGNÉTISME. — *Liaison chimique et magnétisme.*
Note (*) de M. **Jacques Suchet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons proposé antérieurement [1] de considérer les liaisons interatomiques dans le cristal d'un composé MX comme résonnant entre deux répartitions électroniques idéales covalente et ionique. Si φ_M et φ_X désignent les fonctions orbitales d'un électron dans les atomes M et X supposés isolés et si (1) et (2) désignent deux électrons dont les spins se compensent dans le cristal, la méthode de la mésomérie conduit, en négligeant les interactions d'échange, à écrire la fonction totale

$$\psi=\left[(1-\lambda)^{\frac{1}{2}}\varphi_M(1)+\lambda^{\frac{1}{2}}\varphi_X(1)\right]\varphi_X(2).$$

Le paramètre sans dimensions λ qu'introduit la normalisation de cette fonction est un paramètre d'ionicité variant entre zéro (liaison covalente) et 1 (liaison ionique). Si l'on relie les probabilités de présence φ^2 à la répartition des électrons de liaison, ce paramètre prend une valeur λ_0 aisément calculable pour un arrangement d'atomes neutres M et X à grande distance et, dans un cristal réel, sa valeur est

$$\lambda=\lambda_0+\frac{q}{c},$$

q est la charge effective (nombre de charges élémentaires) portée par chaque partenaire et c le nombre d'électrons qu'il met en commun dans le schéma covalent, facile à déduire du type de structure cristallographique. Nous proposons d'appeler λ_0 l'ionicité atomique, q/c la polarité (ou nombre de charges élémentaires déplacées par liaison) et λ l'ionicité cristalline de la liaison M—X considérée.

Ainsi que nous l'exposons d'une manière détaillée dans une publication en cours [2], la valeur de q peut être calculée au moyen de la relation empirique

$$q=n\left[1-\frac{Z}{r'}+\frac{Z'}{r}0{,}01185\right]$$

(Z et Z', nombres d'électrons; r et r', rayons des *ions* M^{n+} et X^{n-}) et permet donc le calcul de λ, dont l'influence sur les propriétés électriques des cristaux est fondamentale. Les valeurs négatives de l'ionicité cristalline étant incompatibles avec la liaison iono-covalente considérée ci-dessus, les composés correspondants sont des conducteurs métalliques ($InBi$, Mg_2Pb, Mg_3Bi_2, etc.). Les valeurs $\lambda\sim 0$ ou $\lambda\sim 1$ correspondent à des semi-conducteurs dont la mobilité électronique est généralement limitée à un ordre de grandeur relativement faible par une dispersion polaire maximale, tandis que des mobilités très élevées peuvent être atteintes dans chaque

type de structure lorsque la polarité s'annule pour $\lambda = \lambda_0$ (InSb, HgTe, PbTe, etc.).

Si l'on aborde maintenant le domaine des composés d'éléments de transition, on constate que les électrons *d* participant aux liaisons ont leurs spins compensés deux à deux aussi bien dans la paire commune de liaison (schéma covalent) qu'à l'intérieur du même atome (schéma ionique), de sorte que le nombre de spins non compensés responsables du paramagnétisme est indépendant de l'ionicité. L'utilisation du moment magnétique pour évaluer le caractère ionique, telle que l'a faite Pauling ([3]), nous paraît donc erronée dans le cas d'un cristal.

Il en va par contre différemment pour la valeur des interactions entre « voisins » pourvus d'un moment magnétique. On sait qu'elle peut être appréciée d'après la température de couplage magnétique T. Guillaud ([4]) avait ainsi obtenu pour les points de Curie de MnAs, MnSb et MnBi, en fonction de la distance *d* entre voisins Mn, une courbe T(*d*) comparable à la courbe de Bethe. Les distances interatomiques ne sont toutefois que le reflet de la nature des liaisons chimiques qui s'établissent dans le cristal, de sorte qu'il nous a paru intéressant de comparer les températures T à l'ionicité λ. Nous avons trouvé, comme les travaux d'Anderson ([5]) le laissaient prévoir, que T tend vers zéro pour une liaison purement ionique.

Cette influence est particulièrement nette dans le cas des composés du manganèse cristallisant dans les structures voisines B_1 (sel gemme NaCl), B_8 (nickeline NiAs) et B_{31} (MnP), pour lesquelles les angles de liaison Mn—X sont égaux à ou très proches de 180°. Les structures en feuillets $C1_9$ ($CdCl_2$) et C_6 (CdI_2) peuvent être considérées comme des structures lacunaires de la nickeline et Wollan et al. ([6]) ont montré que

Composé.		Ionicité cristalline (λ).	Température de couplage (T°K) calculée d'après λ.	déterminée expérimentalement.
MnSb.....	F	—0,08	583	587 (Guillaud, *Thèse*, Strasbourg, 1943)
MnAs.....	F	0,24	410	403 (extrapolation) (id.)
MnTe....	AF	0,38	335	325 (Serre, *J. Phys.*, *Rad.*, 8, 1947, p. 146)
MnP......	F	0,55	243	298 (Guillaud, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 266)
MnSe.....	AF	0,55	243	247 (Squire, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 922)
MnS......	AF	0,72	151	140 (Squire, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 922)
MnO.....	AF	0,77	124	117 (Squire, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 449)
MnI_2.....	AF	1	0	~0 (De Haas, *Physica*, 7, 1940, p. 57)
$MnBr_2$....	AF	1	0	2 (Wollan, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 638)
$MnCl_2$....	AF	1	0	~0 (Trapneznikova, *Phys. Z. Sow. Union*, 11, 1937, p. 55)

la compensation des spins dans le composé antiferromagnétique $MnBr_2$ se faisait de feuillet à feuillet. Nous avons donc envisagé pour les halogénures une interaction par l'intermédiaire d'une lacune de manganèse Mn—X—□—X—Mn, où la liaison □—X est évidemment ionique ($\lambda = 1$). Le tableau joint compare les températures calculées à l'aide d'une relation linéaire.

$$T^{\circ}K = 540(1 - \lambda)$$

aux valeurs déterminées expérimentalement. L'excellent accord obtenu indique que le couplage magnétique est indépendant du nombre d'électrons célibataires et s'identifie simplement avec l'aspect covalent de la liaison chimique responsable de l'interaction.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) J.-P. Suchet, *Proc. Intern. Conf. Phys. Semi-cond.*, Prague, 1960 (*Czech. J. Phys.*, 1961 (sous presse).

(2) J.-P. Suchet, *J. Phys. Chem. Solids* (sous presse).

(3) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond. Cornell*, Ithaca (New York), 1960.

(4) C. Guillaud, *Thèse*, Strasbourg, 1943.

(5) P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, (U. S. A.), 5, n° 79, 1950, p. 350.

(6) E. O. Wollan, W. C. Koehler et M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* (U. S. A.), 110, 1958, p. 638.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur une méthode de mesure des associations intermoléculaires par étude de la polarisation statique de mélanges ternaires.* Note (*) de MM. **Eugène Constant** et **Ladislas Raczy**, présentée par M. Louis de Broglie.

De nombreux travaux effectués en résistance magnétique nucléaire et infrarouge sur les substances prises à l'état pur ou en solution, ont montré l'existence d'associations intermoléculaires (1), (2). Nous avons développé une méthode permettant de déterminer quantitativement dans un grand nombre de cas le degré d'association « soluté-solvant » par mesure de la polarisation statique. Nous donnons des indications sur une étude générale et nos premiers résultats.

Étude de l'association de deux substances A et B. — Pour les réactions du type



(I) $$A + B \overset{K_1}{\rightleftharpoons} A.B$$

la constante d'associations K_1 est définie par $K_1 = [A\,B]/[A]\,[B]$. Nous pouvons envisager suivant la nature des substances A et B deux méthodes d'étude différentes.

a. A *et* B *sont polaires.* — La polarisation P_{AB} du « complexe AB » sera souvent différente de la somme des polarisations $P_A + P_B$ des deux corps A et B. Si les substances A et B sont diluées dans un solvant inerte C (qui ne s'associe pas avec A et B), il est possible, en déterminant la variation de la polarisation de A dans des mélanges de concentrations différentes de B et C de connaître, pour chacun de ces mélanges, la proportion de molécules A qui sont associées avec B. On en déduit facilement la constante de réaction K_1.

b. La molécule du corps B *n'est pas polaire.* — En général la polarisation du « complexe AB » est très différente de celle de la molécule A (la polarisation d'orientation du corps B non polaire étant nulle). La complexation des molécules A et B ne se traduit par aucun changement sensible de la polarisation du mélange. Toutefois si la substance A est en concentration suffisante pour s'associer avec elle-même, on peut envisager une réaction du type



(II) $$A + A \overset{K_2}{\rightleftharpoons} A.A.$$

C'est par exemple le cas des acides gras, alcools tertiaires et amides. Cette association (type II) sera alors perturbée par la formation de complexe AB (réactions I).

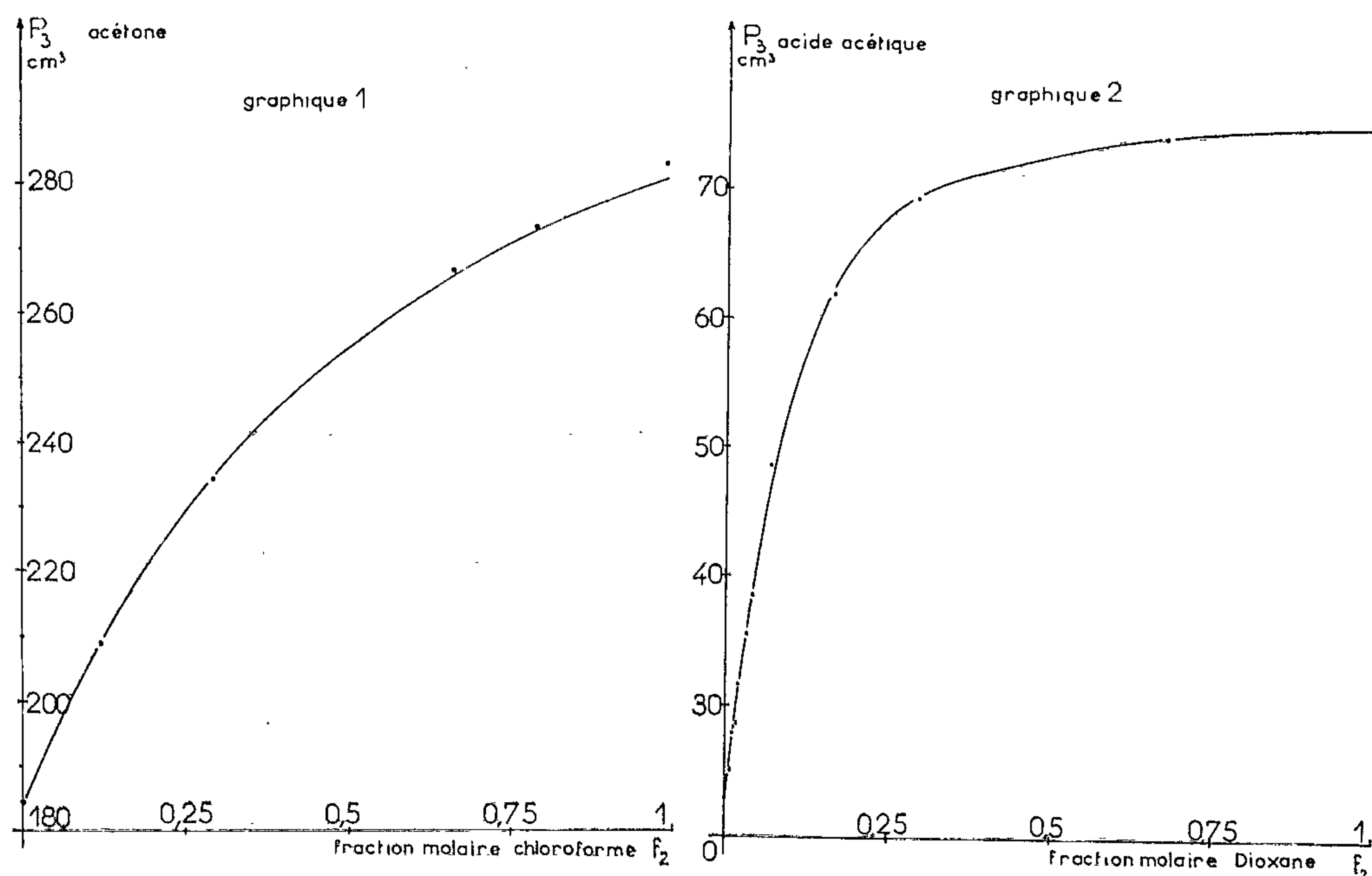
La polarisation du complexe AA est souvent différente de celle de deux molécules de A non associées; il est possible de calculer, à partir de la variation de la polarisation mesurée de $A(P_3)$ le pourcentage x de molécules A associées sous forme de complexe AA dans un mélange terternaire A B C (C, solvant inerte).

On a

$$P_3 = xP_A + (1 - x) P_{AA}.$$

A partir de x on obtient les constantes de réaction K_1 et K_2.

Des mesures préliminaires ont été faites pour illustrer ces méthodes. Nous avons déterminé les constantes d'association acétone-chloroforme (deux corps polaires) et acide acétique-dioxane (dioxane sensiblement



Graphique 1. — Polarisation de l'acétone dans un mélange chloroforme-tétrachlorure de carbone. Fraction molaire acétone : $f_3 = 0{,}023$.

—— Courbe théorique calculée pour K_1 (acétone-chloroforme) $= 1{,}89\ f^{-1}$, $P_{AB} = 333$.

● Points expérimentaux.

Graphique 2. — Polarisation de l'acide acétique dans un mélange dioxane-tétrachlorure de carbone. Fraction molaire acide acétique : $f_3 = 0{,}01$.

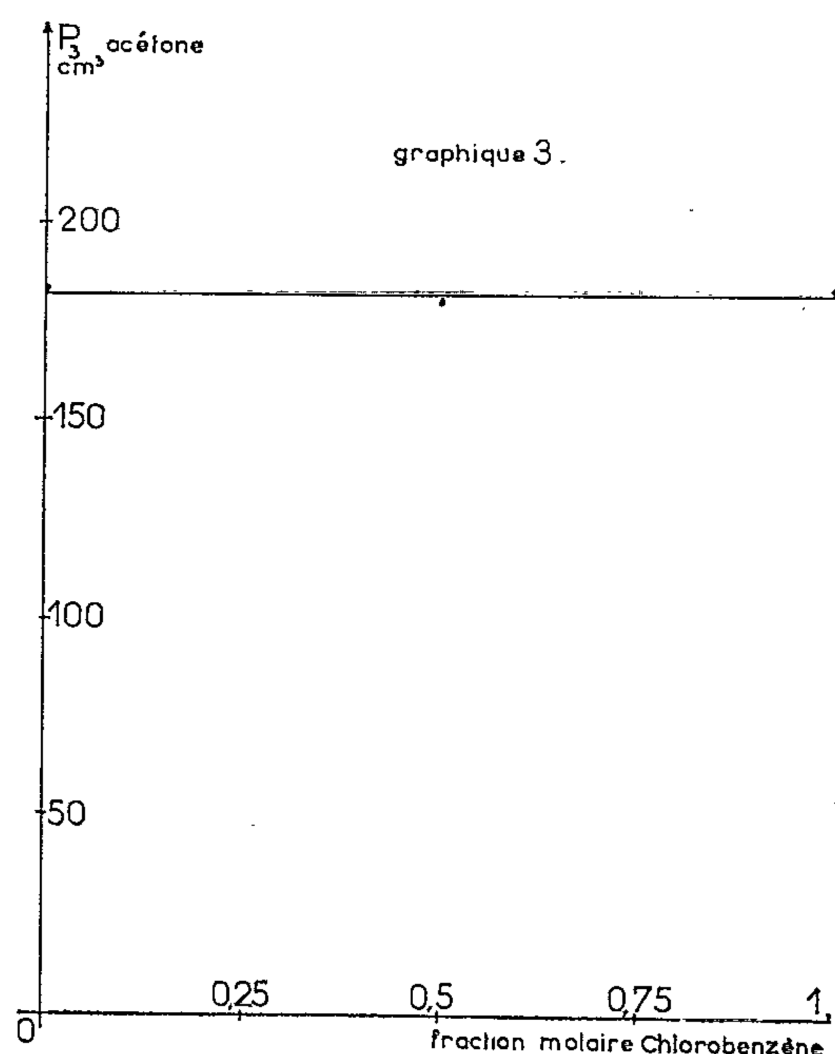
—— Courbe théorique calculée pour K_1 (dioxane-acide acétique) $= 266\ f^{-1}$ et K_2 (acide acétique-acide acétique) $= 4.10^4\ f^{-1}$.

● Points expérimentaux.

non polaire) dans le tétrachlorure de carbone. Les techniques de mesures sont décrites dans [3]. La formule de Frölich a été utilisée pour le calcul de la polarisation, sa validité est confirmée par le graphique 3. Les graphiques 1 et 2 résument les résultats obtenus.

L'étude des polarisations statiques de différents mélanges ternaires doit permettre, dans des cas bien choisis une étude rapide et précise des différentes associations soluté-solvant. La mesure de la permittivité sta-

tique ε_0 (d'où l'on déduit la polarisation statique) étant une mesure relativement facile, il semble possible d'opérer à température largement variable. On peut espérer ainsi avoir une détermination précise des différentes



Polarisation de l'acétone
dans un mélange chlorobenzène-tétrachlorure de carbone.
Fraction molaire acétone : $f_3 = 0{,}025$.

énergies de liaisons intermoléculaires (généralement liaison hydrogène). D'autres types de réactions plus complexes que celles définies par I peuvent être envisagées et éventuellement étudiées.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(¹) J. Lascombe, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

(²) Abraham, *Colloque*, Leipzig, 1961 (Fascicule spécial à paraître dans les *Archives des Sciences de Genève*).

(³) Liebaert, *Thèse* (sous presse).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, Lille.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur la détermination des types d'associations intermoléculaires par l'étude de la polarisation et du spectre hertzien de solutions diluées.* Note (*) de MM. **Robert Liebaert**, **André Lebrun** et **Yves Leroy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est possible de préciser les différents types d'associations intermoléculaires en étudiant les modifications de la polarisation d'orientation et du spectre hertzien de molécules polaires en solution dans un solvant non polaire, lorsqu'on fait varier la concentration et la température de ces solutions.

Pour obtenir des informations interprétables, il est nécessaire de pouvoir opérer à très faibles concentrations afin d'obtenir une référence correspondant aux molécules polaires non associées, ce qui nécessite des appareils précis et de haute sensibilité.

Nous avons appliqué cette méthode aux solutions de *n*-hexanol. Nous présentons la polarisation d'orientation de cet alcool dans l'hexane et le benzène pour des concentrations molaires de 0,002 à 0,2 et pour les températures 6, 25 et 50° (courbes A_6, A_{25}, A_{50}, B_6, B_{25} et B_{50}). L'existence de monomères, de multimères polaires et non polaires est mise en évidence. Les résultats sont suffisamment précis pour permettre d'obtenir ultérieurement des informations quantitatives sur la statistique d'équilibre.

Les valeurs de la polarisation sont déduites de mesures de la permittivité statique ε_0 effectuées à 1 MHz à l'aide d'un appareil de sensibilité 10^{-15} F [1]. Pour faciliter les comparaisons, on donne le facteur g de corrélation. On utilise les relations de Debye avec champ de Lorentz, une polarisation induite de 37 cm^3 et $\mu = 1,64$ D.

Les interprétations qui suivent sont déduites des courbes présentées et du spectre hertzien aux hautes fréquences.

Solution d'hexanol dans l'hexane. — La courbe A_{25} montre que jusqu'à $C = 0,001$, l'hexanol existe dans la solution presque exclusivement sous forme de monomères.

La décroissance de la polarisation traduit la formation de multimères fermés à moment nul. Si l'on suppose un type unique d'association (monomères-dimères fermés) on trouve, même aux faibles concentrations, des valeurs différentes de la constante d'association. Par ailleurs, le spectre hertzien d'une solution de concentration 0,0128 présente un domaine de relaxation I relié à la molécule, et un autre II d'amplitude plus petite, et de fréquence critique 10 fois plus faible, qu'on peut imputer à des multimères ouverts.

Les multimères fermés et ouverts existent simultanément et ces derniers deviennent prépondérants aux concentrations élevées; ce que précise le domaine BF II du spectre hertzien des solutions concentrées d'alcool [2].

Le début de la courbe A_{50} montre que l'association est retardée, l'hexanol demeurant sous forme de monomères jusqu'à $C = 0,005$. A concentra-

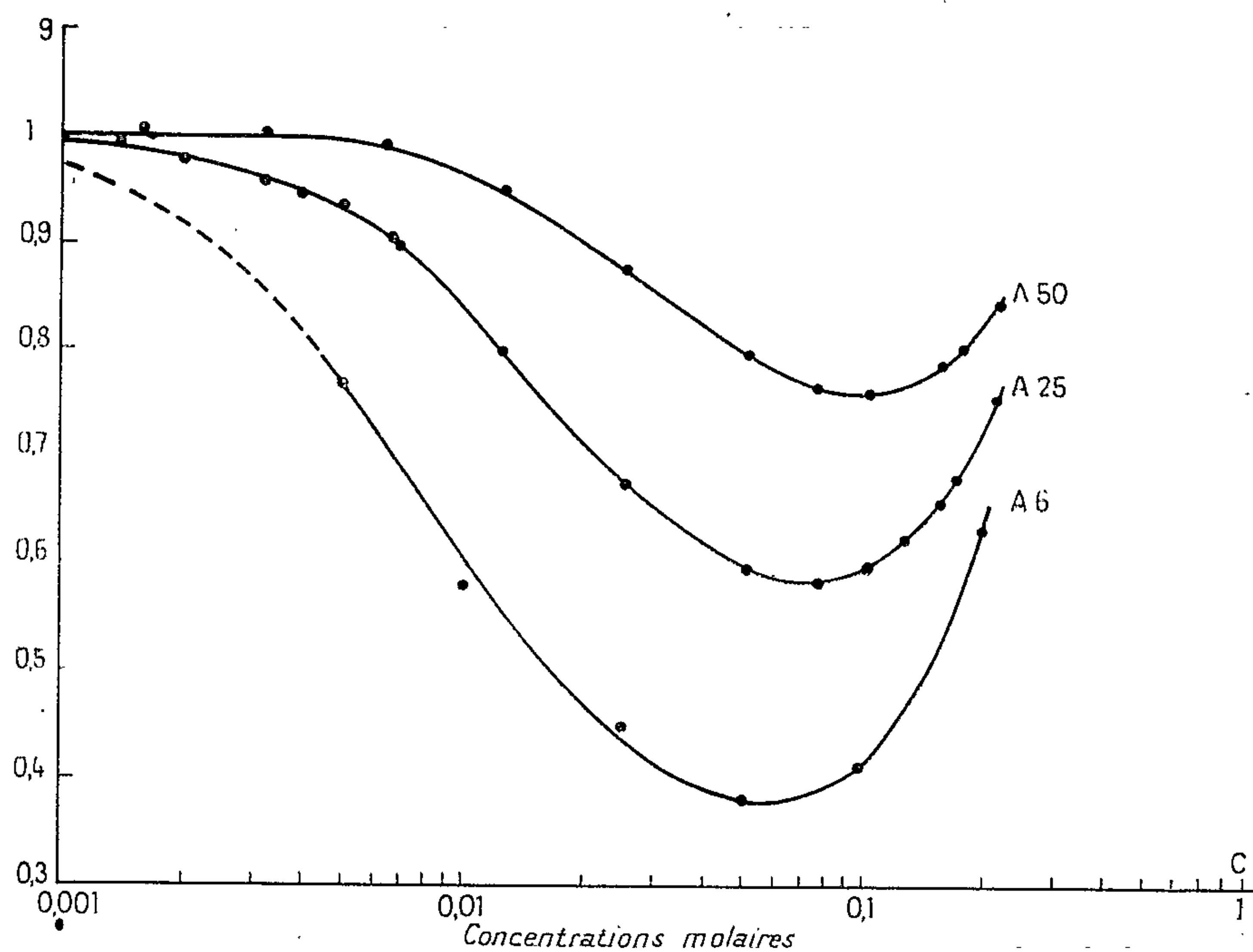


Fig. 1.

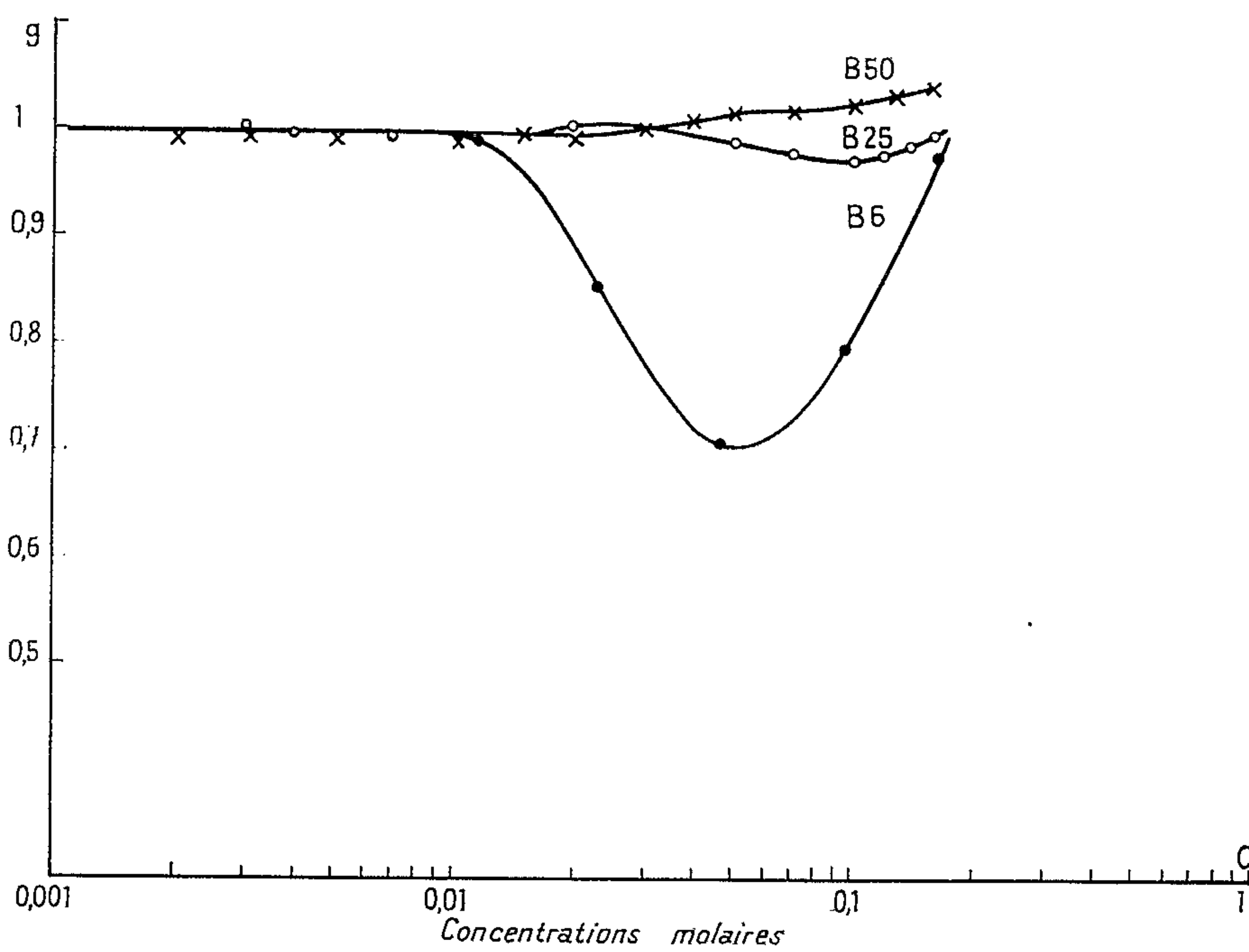


Fig. 2.

tions égales, la polarisation augmente avec la température (courbes A_6, A_{25} et A_{50}) reflétant l'ouverture de multimères fermés.

Le spectre hertzien à 50° de la solution C = 0,0128, donne un domaine I d'amplitude plus grande qu'à 25°, alors que celle du domaine II diminue, indiquant la destruction de multimères ouverts.

Solutions d'hexanol dans le benzène. — A 25° jusqu'à C = 0,01, les molécules d'hexanol sont très peu associées entre elles (alors que dans l'hexane, à cette concentration, on notait la présence simultanée de nombreux multimères fermés et ouverts). La molécule d'alcool semble ici associée au benzène. Cette hypothèse est appuyée : *a.* par la diminution de la fréquence critique du domaine I (spectre hertzien d'une solution à C = 0,0115); *b.* par les résultats tirés de la mesure de la polarisation de mélanges ternaires hexane — benzène — hexanol. On remarque à concentration croissante l'effet des multimères fermés et ouverts.

A 6° les multimères fermés apparaissent à C = 0,01 et le spectre hertzien indique l'existence de multimères ouverts. La décroissance de la courbe B_6 suggère que l'énergie d'association hexane-benzène est faible et insuffisante pour empêcher l'association alcool-alcool.

A 50° l'action du benzène et de la température gêne la formation de multimères. Il n'apparaissent, fermés et ouverts, qu'à C = 0,02.

Les résultats obtenus (3) montrent qu'avec un choix convenable du corps polaire, des solvants et de la température, on peut obtenir des informations qualitatives sur les mécanismes d'association. Il est possible d'envisager le calcul des constantes d'équilibre. La méthode diélectrique s'avère fructueuse et complémentaire des méthodes d'analyse par infrarouge et RMN.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) R. LIEBAERT, *Archives des Sciences*, 9, fasc. spécial, 1956, p. 5-9.

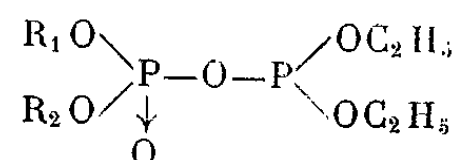
(2) M. MORIAMEZ et A. LEBRUN, *Archives des Sciences*, 9e année, fasc. spécial, 1960, p. 40-47.

(3) R. LIEBAERT, *Thèse* (sous presse).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, Lille.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrographie infrarouge des diéthylphosphites d'alkylphosphoryle.* Note (*) de M. **Jean Quinchon**, Mlle **Maryvonne Le Sech** et M. **Pierre Chabrier**, présentée par M. Jean Lecomte.

La spectrographie infra-rouge permet de confirmer la structure des diéthylphosphites d'alkylphosphoryle



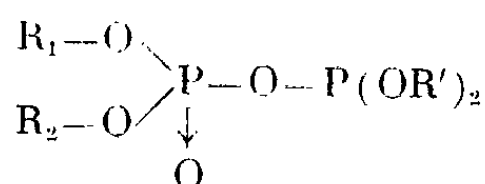
Le diéthylphosphite de diéthylphosphoryle $(C_2H_5O)_2P—O—P(O)(OC_2H_5)_2$ a été décrit dans une publication ancienne de deux auteurs russes [1]. A partir d'un échantillon de ce produit, et de deux homologues, dont la préparation sera décrite par ailleurs [2], nous avons voulu vérifier, par spectrographie infrarouge, la structure proposée.

Les spectrogrammes infrarouges de ces produits ont été obtenus dans la zone 3 500 à 700 cm^{-1} avec des cuves à parois de bromure de potassium sur un appareil Perkin-Elmer 21, à double faisceau, équipé d'un optique en chlorure de sodium.

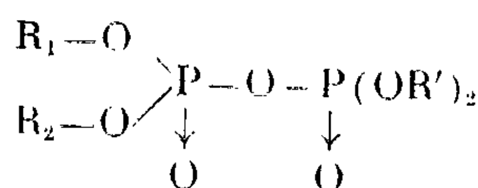
Nous avons effectué la comparaison des spectrogrammes avec ceux des pyrophosphates correspondants : nous observons une très grande similitude sur toute la zone étudiée, puisque les spectrogrammes sont presque superposables, sauf dans la région 1 300-1 250 cm^{-1}, où nous trouvons une diminution sensible de la fréquence de la bande $P \rightarrow O$ et la région 850-750 cm^{-1}, où a lieu une modification sensible des bandes P—O—(C)—.

Tableau de comparaison.

	N° produit.	R_1.	R_2.	R'.	$P \rightarrow O$ (cm^{-1}).	P—O—(C) (cm^{-1}).	CH_3 bal. (?) (cm^{-1}).
(I)....	4 100	CH_3	CH_3	C_2H_5	1 282	765	847
(II)...	4 002	»	»	»	1 300	767	865-820
(I)....	4 101	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	1 260	740	820-795
(II)...	4 001	»	»	»	1 300	760	820-810
(I)....	4 110	CH_3	$CH \equiv C—CH_2$	C_2H_5	1 265	770	852
(II)...	4 006	»	»	»	1 290	757	820-810



(I)

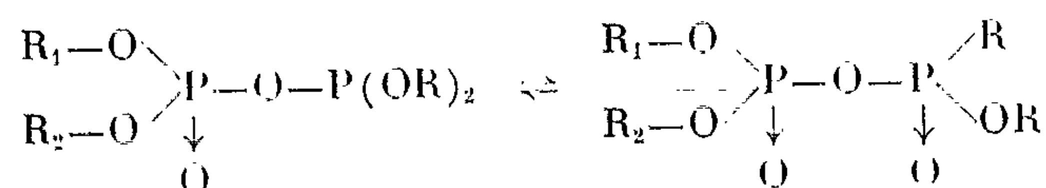


(II)

CONCLUSIONS. — *La formule indiquée se trouve confirmée par la spectrographie infrarouge :*

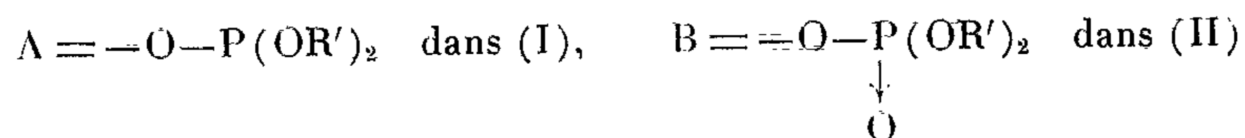
1° il existe certainement une liaison pyrophosphate, car la bande correspondante, intense et large vers 980 cm^{-1}, est la même dans les produits (I) et (II);

2° il est peu probable qu'il existe une liaison P—C, correspondant à l'apparition d'un groupement alkyle sur le phosphore par équilibre



En effet, il n'y a aucune modification des bandes de déformation des groupements CH_3 et CH_2, puisque les spectrogrammes des produits (I) et (II) se confondent dans la région 1 450-1 350 cm^{-1}. D'autre part, il n'y a pas apparition d'une nouvelle bande (P—C valence) dans la région 700 cm^{-1};

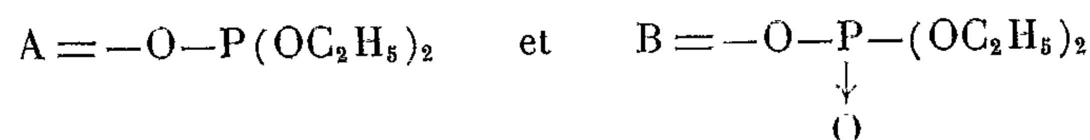
3° les modifications de fréquence de la liaison P → O entre les composés $(RO)_2P\langle^{\nearrow O}_{\searrow A}$ et $(RO)_2P\langle^{\nearrow O}_{\searrow B}$ s'expliquent par la différence d'électronégativité des groupements A et B.



La suppression de l'élément oxygène, lié directement au phosphore, diminue certainement l'effet inductif du groupement, donc, d'après la règle de Bell (³) diminue la fréquence de vibration : si l'on se rapporte aux notations de cet auteur, nous pouvons calculer la longueur d'onde λ (μ) en fonction de la somme des « constantes de déplacement x_i » des différents groupements attachés au dipôle $P^+ \rightarrow O^-$ par la formule

$$\lambda(\mu) = \frac{39,96 - \sum x_i}{3,995}.$$

Réciproquement, dans le cas $R_1 = R_2 = C_2H_5$, nous allons reprendre le calcul à l'envers, en cherchant à déterminer x pour les groupements :



à partir des résultats expérimentaux :

pour (I) :

$$\lambda = 7,95\ \mu, \quad \text{d'où} \quad \sum x_i = 8,15;$$

pour (II) :

$$\lambda = 7,70\ \mu, \quad \text{d'où} \quad \sum x_i = 9,15.$$

Puisque, pour les groupements OC_2H_5, Bell donne $x = 3{,}0$, nous vérifions que $x_B \neq 3{,}0$. Au contraire, $x_A \neq 2{,}0$.

Autrement dit, nous trouvons effectivement, entre les groupements A et B, une différence de « constante de déplacement » voisine de 1, correspondant sensiblement à la perte d'un oxygène (par comparaison, O-Alk=3,0 alors que Alk = 2,0; $OC_6H_5 = 3{,}2$ alors que $C_6H_5 = 2{,}4$).

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) A. E. ARBUSOV et B. A. ARBUSOV, *J. prakt. Chem.*, 130, 1931, p. 103.

(2) P. CHABRIER (sous presse).

(3) J. V. BELL, J. HEISLER, H. TANNENBAUM et J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 76 n° 20, 1954, p. 5185.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Observation des effets quantiques associés à la résonance cyclotron dans la bande de valence du germanium.* Note (*) de M. **Wladimir Mercouroff**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons observé les effets prédits par Luttinger (1) pour les transitions entre les premiers niveaux de Landau de la bande de valence du germanium. Un dispositif expérimental nouveau est décrit.

L'équation des surfaces d'énergie constante de la bande de valence du germanium a été établie par Dresselhaus, Kip et Kittel (2) :

$$E(k) = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left\{Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{\frac{1}{2}}\right\};$$

(k, vecteur d'onde; A, B, C, coefficients numériques déterminés expérimentalement).

Ces surfaces ont des formes de « sphères gondolées ». Dans un champ magnétique, les niveaux se groupent en sous-bandes de Landau; les raies observées en résonance cyclotron proviennent des transitions entre ces sous-bandes. Luttinger (1) a montré que les premières sous-bandes ne sont pas équidistantes : en plus des raies classiques, il doit donc apparaître des raies nouvelles, d'origine quantique.

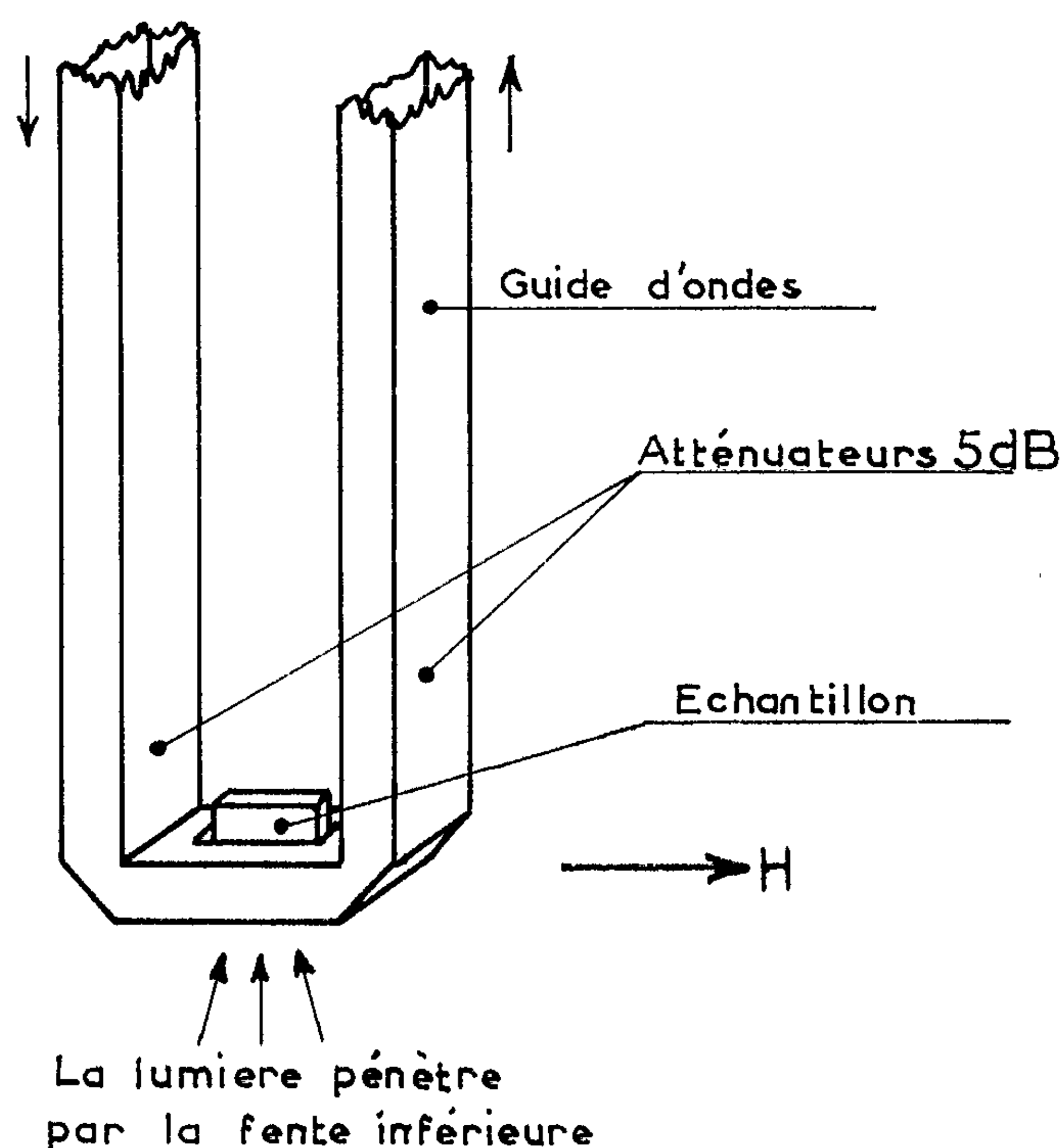


Fig. 1. — Dispositif expérimental utilisé pour étudier les effets quantiques.

Ces nouvelles raies ont été observées pour la première fois par Fletcher, Yager et Merritt (³) et plus récemment par Hensel (⁴). Nous avons repris leur étude expérimentale.

Le spectrographe utilisé (35 000 MHz) est dérivé de celui déjà décrit par Mercouroff et Picard (⁵). Mais une modification importante a été apportée; en effet, les effets quantiques ne peuvent être observés que si une part

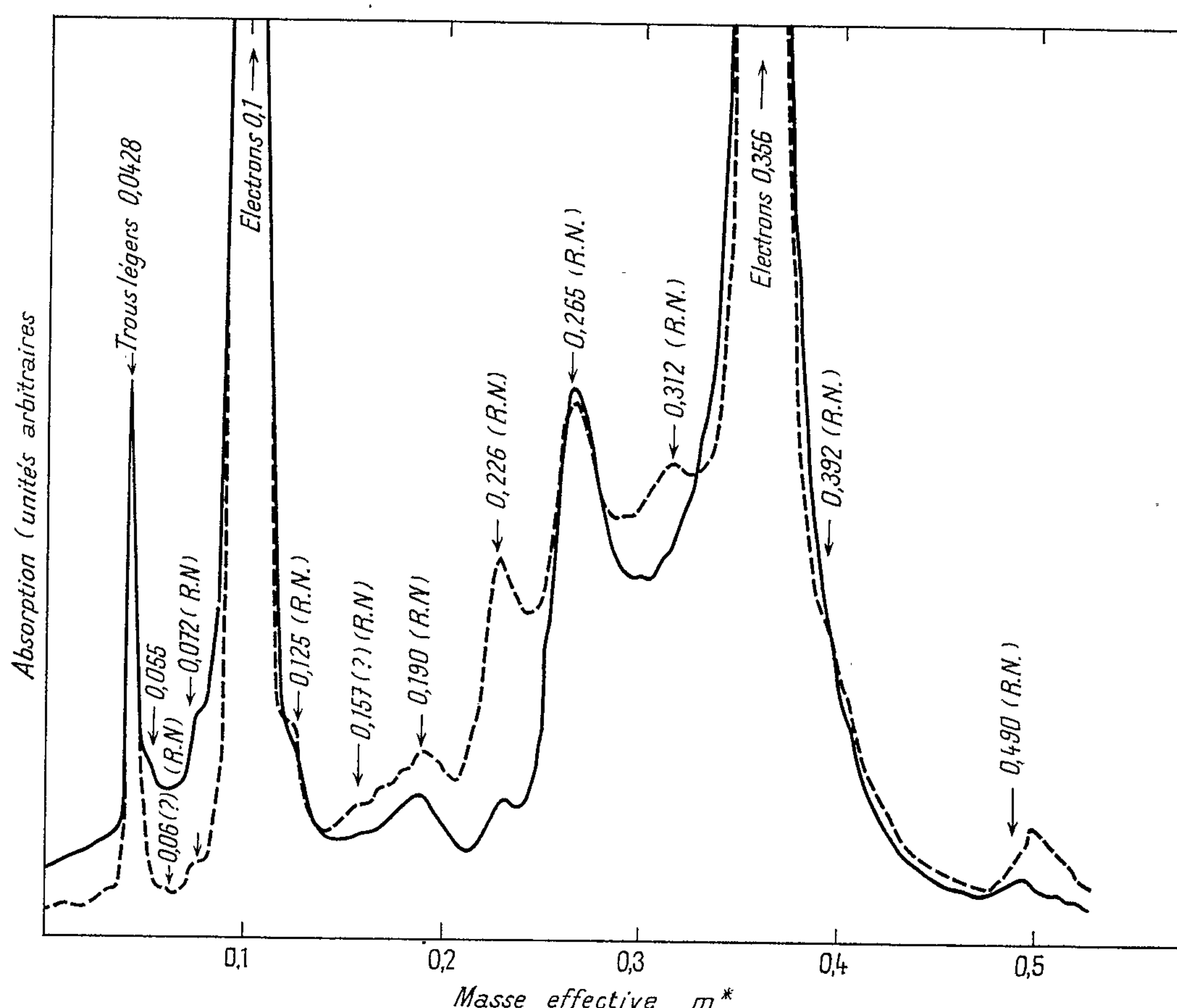


Fig. 2. — Reproduction de deux enregistrements à 4,2°K (trait plein) et 1,6°K (en pointillé) du spectre d'absorption cyclotron du germanium. Les raies nouvelles sont notées R. N. La puissance utilisée est de 10^{-5} W environ.

importante des porteurs se trouve dans les premières sous-bandes, autrement dit si la température électronique est faible. Il faut pour cela que non seulement la température du réseau cristallin soit faible (on travaille à 4,2 et 1,6°K), mais encore que les porteurs ne soient pas « chauffés » par le champ électrique qui leur est appliqué. Dans les spectrographes à résonance cyclotron décrits jusqu'à présent, l'échantillon est placé dans une cavité résonnante où le champ électrique est multiplié par le facteur de surtension de la cavité. L'expérience montre que dans ces conditions, les effets d'échauffement ne deviennent négligeables qu'en dessous de 10^{-7} W.

Nous avons donc supprimé la cavité, et nous avons fixé l'échantillon de germanium étudié directement dans le guide d'onde, sous forme de plaquette placée dans la région de champ électrique maximal (*fig.* 1). Le champ électrique qui règne dans l'échantillon est le même (à la constante diélectrique du germanium près) que celui qui règne dans le guide. Le guide est coudé en épingle à cheveux et la partie horizontale portant l'échantillon se trouve dans le champ magnétique. Dans ces conditions, l'expérience montre que les effets d'échauffement disparaissent en dessous de 10^{-5} W.

La détection est faite à l'aide d'un récepteur superhétérodyne. La fréquence du klystron local est maintenue à 30 MHz de la fréquence de travail en utilisant la bande passante étroite de l'amplificateur moyenne fréquence comme discriminateur.

On enregistre le signal d'absorption sur la voie X d'un enregistreur XY; en Y, on applique une tension proportionnelle au champ magnétique, délivrée par une sonde à effet Hall.

La figure 2 donne un exemple d'enregistrement avec le champ magnétique dans la direction [110]. La courbe en trait plein est un enregistrement à 4,2°K, celle en pointillé à 1,6°K. On voit apparaître un certain nombre de raies nouvelles.

Des enregistrements analogues ont été obtenus avec le champ magnétique orienté dans différentes directions du plan (110). L'interprétation de ces résultats est en cours et doit paraître prochainement [6].

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) J. M. LUTTINGER, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1030.
(2) G. DRESSELHAUS, A. F. KIP et C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 368.
(3) R. C. FLATCHER, W. A. YAGER et F. R. MERRITT, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 747.
(4) J. C. HENSEL, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 20 mars 1961.
(5) W. MERCOUROFF et J. C. PICARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2010.
(6) W. MERCOUROFF, *Physica Status Solidi*, Academie Verlag, Berlin (sous presse).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Application de la spectroscopie excitonique à l'étude des dommages causés aux solides par le rayonnement nucléaire.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **Michel Grosmann** et **Jean-Bernard Grun**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que l'effet d'un bombardement nucléaire sur le spectre excitonique de Cu_2O est analogue à celui produit par un champ électrique externe. Le bombardement produit donc vraisemblablement des défauts chargés qui produisent un champ électrique interne.

Depuis le développement de la spectroscopie excitonique [1], [2], un certain nombre de spectres de solides a été étudié. Il a été trouvé que les spectres excitoniques sont sensibles aux défauts du réseau cristallin [3]. De ce fait, les dommages causés par les radiations nucléaires nous ont paru être susceptibles de perturber les spectres excitoniques.

Des échantillons de Cu_2O, dont le spectre est particulièrement bien étudié, nous ont paru indiqués pour cette étude [spectre de 2e classe [4]]. Les excitons correspondants, de grandes dimensions, auront une probabilité considérable d'être perturbés. Les premiers résultats obtenus font l'objet de cette Note. Les échantillons ont été préparés par l'une des techniques usuelles développées au laboratoire. Leurs spectres ont été étudiés, à 4°K, par la méthode photographique avant et après l'exposition aux radiations nucléaires. Les pauses ont été approximativement les mêmes pour tous les échantillons avant et après l'exposition, sauf pour les échantillons les plus fortement endommagés. Les plaques ont été ensuite densitométrées. Les effets observés sont bien reproductibles. Les échantillons ont été exposés à des flux de rayons γ, de neutrons lents et de neutrons rapides de la pile *Mélusine* du Centre d'Études nucléaires de Grenoble [5].

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1. Sur celle-ci, des courbes densitométriques d'absorption de la série jaune de Cu_2O sont représentées pour un échantillon non irradié et pour des échantillons ayant reçu des doses différentes de rayonnement nucléaire. Les doses correspondant à chaque courbe sont indiquées dans la légende de la figure. Les ordonnées sont en unités arbitraires. Les échantillons ayant des épaisseurs différentes, les maximaux de la raie $n = 2$ ont été normés. Par ailleurs, les courbes sont décalées les unes par rapport aux autres pour empêcher le chevauchement.

L'irradiation produit les effets suivants :

a. Une irradiation aux rayons γ seuls (dose $\sim 10^8$ R) améliore la résolution des raies de nombre quantique élevé. Cet effet a probablement lieu également lors de l'irradiation par un flux combiné de neutrons et de γ dans un réacteur. Ce point est encore à l'étude.

b. Pour des doses de l'ordre de $3,3.10^{16}$ n/cm² apparaissent de nouvelles raies entre les raies de la série jaune (structure fine). Les raies de nombre quantique supérieur à $n = 3$ deviennent floues et se confondent avec le continu.

c. Pour des doses plus grandes : $3,34.10^{17}$ n/cm², les raies de numéros quantiques bas s'estompent elles aussi.

d. Pour des doses encore plus fortes : 3.10^{18} n/cm², tout le spectre de raie disparaît et est remplacé par un spectre continu comportant une

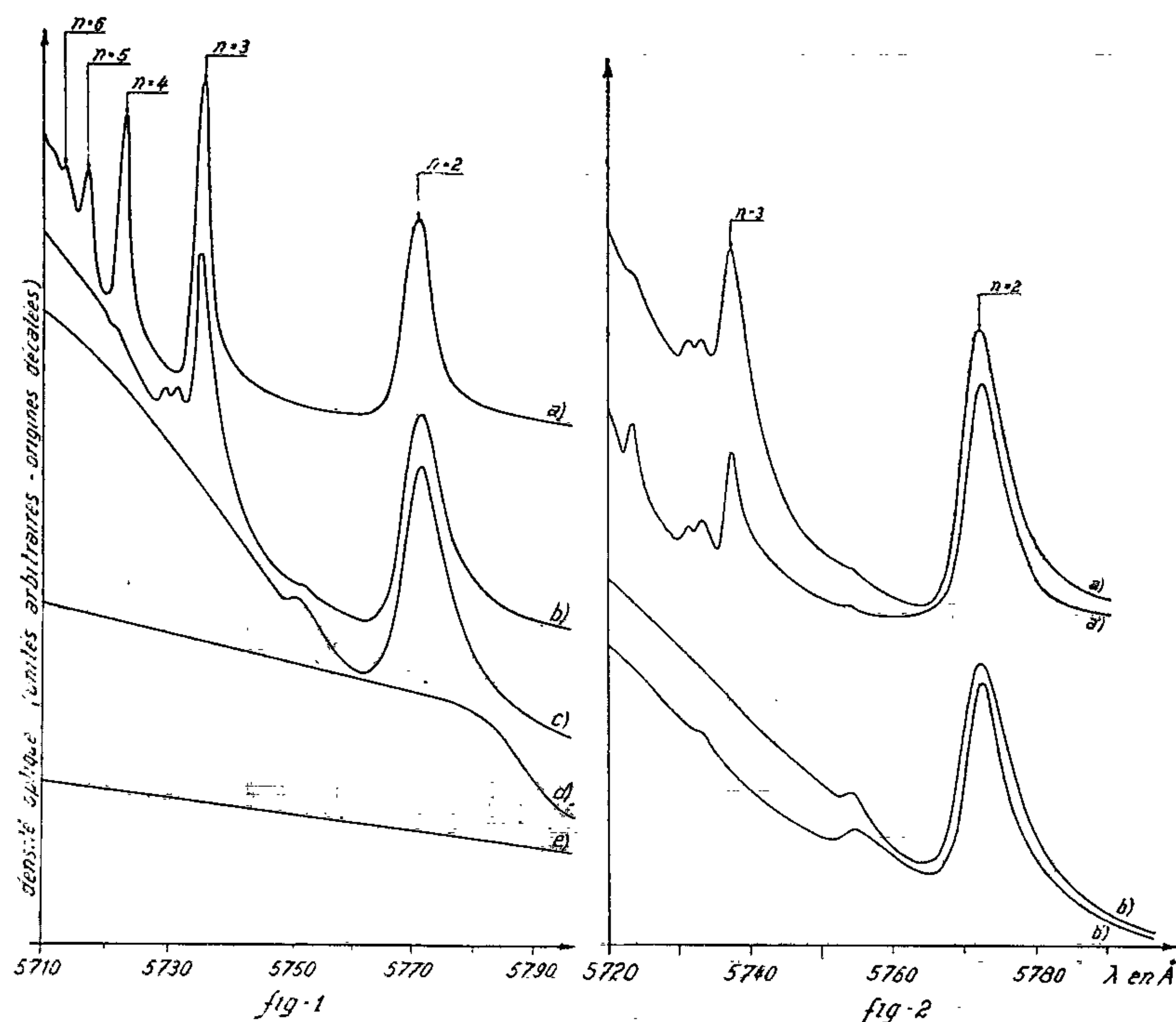


Fig. 1. — Courbes densitométriques du spectre d'absorption, à 4°K, de la série jaune d'échantillons de Cu_2O soumis à un flux de neutrons rapides *f* : *a*, $f = 0$; *b*, $f = 3,49.10^{16}$ n.cm^{-2}; *c*, $f = 3,34.10^{17}$ n.cm^{-2}; *d*, $f = 3.10^{18}$ n. cm^{-2}; *e*, $f = 7.10^{18}$ n.cm^{-2}.

Fig. 2. — Analogie de l'effet de l'irradiation par un flux *f* de neutrons et d'un champ électrique externe E sur le spectre d'absorption de Cu_2O à 4°K : *a*, $f = 3,49.10^{16}$ n.cm^{-2}; *b*, $f = 3,34.10^{17}$ n.cm^{-2}; *a'*, E = 15 kV.cm^{-1}; *b'*, E = 22,5 kV.cm^{-1}.

marche plus ou moins prononcée. Celle-ci disparaît complètement pour des doses encore plus grandes. Pour ces doses, l'échantillon présente des inclusions opaques dont certaines ont un aspect métallique. Il est à noter que la température des échantillons lors de l'irradiation dans une pile s'élève un peu, mais ne devrait pas conduire à une modification thermique de l'échantillon, celui-ci se trouvant dans un tube de verre scellé et préalablement vidé à 10^{-2} mm Hg. Il est remarquable de noter que les échantillons endommagés peuvent être complètement régénérés par un traitement approprié. Ils présentent alors tout au moins un spectre identique à celui d'un échantillon non irradié.

On peut tirer de ces expériences des conclusions importantes : les effets de l'irradiation sur le spectre d'un échantillon sont tout à fait comparables à l'effet d'un champ électrique externe ([1]), ([3]), ([6]) ou interne ([7]) étudié antérieurement. On peut même étalonner l'effet produit par une dose donnée d'irradiation nucléaire par un champ électrique produisant un effet comparable. On est donc tenté de conclure que l'effet de l'irradiation qui influence le spectre excitonique est celui de la création de vacances ou perturbations du réseau qui agissent comme des centres fixes chargés. Ces centres produisent un champ électrique interne, lequel influence le spectre excitonique comme le ferait un champ externe. L'effet d'analogie avec l'action d'un champ extérieur est représenté sur la figure 2 pour deux doses d'irradiation et deux champs externes, mais il n'est probablement qu'un premier aspect de nos résultats. L'amélioration du spectre sous l'action des γ serait dû à un effet contraire, les électrons libérés annulant des charges effectives ou apparentes existant sur des lacunes, atomes neutres ou impuretés.

L'explication schématique suggérée est susceptible d'être étudiée théoriquement dans un traitement semi-quantitatif qui est à l'étude et sera communiqué ultérieurement. Cette étude apporte : 1° des données nouvelles sur les propriétés des spectres excitoniques; 2° une méthode nouvelle pour l'étude des dommages causés par l'irradiation nucléaire d'un cristal qui pourrait être fort efficace; 3° des résultats nouveaux sur la nature des dommages; 4° des indications en faveur de la possibilité de régénérer l'échantillon (tout au moins dans le cas de Cu_2O) par un traitement convenable.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

([1]) E. F. Gross, *Nuovo Cimento* Suppl. 3, 1956, p. 672; *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 172.

([2]) S. Nikitine, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 1; *Progress in Semi-conductors*, 1961 (sous presse).

([3]) Résultats inédits du Groupe de Strasbourg (sous presse).

([4]) R. J. Elliott, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1384; S. Nikitine, J. B. Grun et M. Sieskind, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1961, p. 292; J. B. Grun, M. Sieskind et S. Nikitine, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 119.

([5]) Les irradiations ont été effectuées sous la direction de M. Rossillon.
risation de M. le Professeur Néel, Directeur du Centre. Nous les en remercions bien

([6]) J. B. Grun et S. Nikitine (sous presse).

([7]) S. Nikitine, J. B. Grun et M. Sieskind, *Symposium on the Vth Conference on Molecular Spectroscopy*, Bologna (sous presse).

(Laboratoires de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, Strasbourg, Faculté des Sciences.)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Dynamique du réseau hexagonal compact.* Note de MM. **Georges Champier** et **Gabriel Toussaint**, présentée par M. Jean Laval.

Les sept constantes de force interatomiques qui caractérisent l'interaction entre un atome et ses douze voisins immédiats sont calculées à partir des constantes élastiques dynamiques.

Chaque atome du réseau hexagonal compact est entouré de douze voisins immédiats, six dans le même plan (0001) et six au-dessus et au-dessous de ce plan. Nous avons supposé que l'énergie potentielle du cristal était égale à la somme des énergies d'interaction des atomes pris deux à deux et suivant la méthode de Laval [1] ces énergies sont des fonctions de la position relative des deux atomes.

Quand cette position relative est modifiée, l'expression de la force de rappel est donnée par un tenseur dont les éléments sont appelés constantes de force interatomiques. Les opérations de symétrie permettent de ramener à trois les constantes de force qui caractérisent l'interaction avec les voisins immédiats dans le même plan, soient α, β et γ, et à quatre celles des autres voisins immédiats, soient α', β', γ' et δ'.

Si nous supposons que l'énergie d'interaction ne dépend que de la distance qui sépare les deux atomes, un seul coefficient est nécessaire pour chaque type de voisins :

$$\alpha, \qquad \beta=\gamma=0,$$
$$\alpha'=0, \qquad \beta', \qquad \gamma'=\frac{3}{4}\frac{c^2}{a^2}\beta', \qquad \delta'=\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{c}{a}\beta'.$$

L'agitation thermique des atomes du cristal est résolue en un certain nombre d'ondes planes qui se propagent à travers le réseau. Chaque vecteur d'onde pilote six ondes dont les carrés des pulsations sont égaux aux valeurs caractéristiques de la matrice de Fourier. Les valeurs des éléments de cette matrice sont en accord avec les résultats de Fouret [2].

Quand la longueur du vecteur d'onde diminue et tend vers zéro, les vitesses de propagation des trois ondes acoustiques deviennent égales aux vitesses de propagation des ondes de grande longueur d'onde qu'on peut exciter mécaniquement dans le cristal. Elles sont, dans les deux cas, égales aux valeurs propres de matrices, les éléments de celles-ci étant respectivement des fonctions des constantes de force interatomiques et des fonctions des constantes élastiques dynamiques. Par identification nous

avons obtenu les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
&N_{11} && \text{ou} && c_{11} = A = \frac{1}{\sqrt{3}\,c}\left[3(3\alpha+\beta)+\alpha'+3\beta'-\frac{(\alpha'-\beta)^2}{\alpha'+\beta'}\right],\\
&N_{12}+N_{69} && » && \frac{c_{11}+c_{12}}{2} = B = \frac{2}{\sqrt{3}\,c}[3(\alpha-\beta)-\alpha'+\beta'],\\
&N_{44} && » && c_{44} = C = \frac{\sqrt{3}\,c}{a^2}[\alpha'+\beta'],\\
&N_{13}+N_{47} && » && c_{13}+c_{44} = D = \frac{4}{a}\delta',\\
&N_{55} && » && c_{44} = E = \frac{4}{\sqrt{3}\,c}(3\gamma+\gamma'),\\
&N_{33} && » && c_{33} = F = 2\sqrt{3}\,\frac{c}{a^2}\gamma'.
\end{aligned}$$

Les N_{ij} se rapportent à l'élasticité de Laval ([1]) et les c_{ij} à l'élasticité classique de Voigt.

Si les valeurs des constantes élastiques ou de leurs combinaisons sont connues, nous disposons de six relations pour calculer les sept constantes de force à l'échelle atomique. Les constantes γ, γ' et δ' sont parfaitement déterminées alors que nous ne pouvons exprimer les autres qu'en fonction d'un paramètre λ que nous avons choisi égal à $\alpha'-\beta'$.

$$\alpha = \frac{\sqrt{3}}{6}\left[\quad\frac{c}{4}(\quad 2A+\quad B)-\frac{a^2}{3c}C+\frac{\lambda}{\sqrt{3}}+\frac{c}{2a^2}\,\frac{1}{C}\,\lambda^2\right],$$

$$\beta = \frac{\sqrt{3}}{6}\left[-\frac{c}{4}(-2A+3B)-\frac{a^2}{3c}C-\frac{\lambda}{\sqrt{3}}+\frac{c}{2a^2}\,\frac{1}{C}\,\lambda^2\right],$$

$$\alpha' = \frac{\sqrt{3}}{6}\,\frac{a^2}{c}C+\frac{\lambda}{2}, \qquad \beta' = \frac{\sqrt{3}}{6}\,\frac{a^2}{c}C-\frac{\lambda}{2},$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{3}}{6}\left[\frac{c}{2}E-\frac{a^2}{3c}F\right],$$

$$\gamma' = \frac{\sqrt{3}}{6}\,\frac{a^2}{c}F, \qquad \delta' = \frac{a}{4}D.$$

Même si l'énergie d'interaction entre deux atomes dépend de la position relative de ceux-ci, nous pouvons admettre en première approximation qu'une grande partie de cette énergie dépend en fait de la distance entre les deux atomes et que les constantes de force satisfont dans les mêmes conditions d'approximation aux relations correspondantes : β et γ petits devant α; α' petit devant β', γ' et δ'; α de l'ordre de grandeur de $3\beta'$.

Les vitesses de propagation des ondes acoustiques ont été mesurées pour des monocristaux de métaux hexagonaux : béryllium ([3]), magnésium ([4]), cobalt ([5]), zinc ([6]), ([7]) et cadmium ([8]). Nous avons pris les valeurs de ces vitesses à 25°C pour le cobalt et les valeurs extrapolées à 0°K pour les autres métaux. Compte tenu de la remarque précédente qui détermine

le choix de la valeur du paramètre λ, nous avons pu calculer les constantes de force interatomiques.

Constantes de force (10^3 dynes/cm).

Métal.	λ.	α.	β.	γ.	α'.	β'.	γ'.	δ'.
Be.......	−2,5	16,96	0,92	3,78	5,73	8,23	14,37	10,11
Mg.......	−2,1	5,92	−0,09	0,06	0	2,10	3,78	3,21
Co.......	−9,0	23,29	−1,36	−0,67	−1,14	7,86	15,30	11,14
Zn.......	−4,0	15,41	1,68	2,32	−0,04	3,96	2,83	6,56
Cd.......	−5,0	13,76	1,58	0,86	−1,38	3,62	2,33	4,89

Nous nous proposons d'utiliser ces valeurs pour construire le spectre des fréquences de vibration de ces différents métaux et pour évaluer leur chaleur spécifique. La comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées nous informera sur l'approximation de nos hypothèses de calcul.

Nous nous proposons, en outre, de déterminer ces constantes de force à partir du flux de rayons X diffusé par un monocristal de béryllium.

(1) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545 et 657.
(2) FOURET, Communication privée.
(3) J. F. SMITH et C. L. ARBOGAST, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 99.
(4) L. J. SLUTSKY et C. W. GARLAND, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 972.
(5) H. J. MC SKIMIN, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 406.
(6) C. W. GARLAND et R. DALVEN, *Phys. Rev.*, 3, 1958, p. 1232.
(7) G. A. ALERS et J. P. NEIGHBOURS, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 58.
(8) C. W. GARLAND et J. SILVERMAN, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1218.

(*École Supérieure des Mines de Nancy.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude de l'évolution au cours du temps d'un monocristal de sulfate de glycocolle.* Note (*) de Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Pierre Lauginie**, transmise par M. Louis Néel.

Les expériences qui vont être décrites concernent des cristaux de sulfate de glycocolle obtenus par chute de température d'une solution saturée au-dessous de 50°C (point de Curie du cristal).

1. *Étude des domaines ferroélectriques à l'aide de figures de corrosion.* — Par dissolution dans l'eau de la surface du cristal (1), (2) il apparaît des figures de corrosion qui mettent en évidence les domaines ferroélectriques. Lorsqu'on polit de nouveau le cristal et qu'on effectue une seconde dissolution, la forme des figures de corrosion n'est pas modifiée, à condition d'opérer rapidement.

Un cristal n'ayant subi aucun traitement thermique depuis plusieurs jours donne naissance à de gros domaines, approximativement constitués par des cylindres parallèles à l'axe ferroélectrique. Leur génératrice a plusieurs millimètres de long et leur base possède, dans le cas le plus simple, une forme lenticulaire (1).

Quand on porte le cristal à 45°C, ou au-dessus, et qu'on le laisse refroidir à l'air libre, on observe une multitude de domaines en forme d'aiguilles (*fig.* 1 et 2). Ceux-ci coagulent au cours du temps (*fig.* 3) et après quelques jours, leur aspect est le même qu'en absence de traitement thermique.

L'action d'un faible champ alternatif (de l'ordre du volt par centimètre) ayant une fréquence de 1000 c/s ne modifie sensiblement pas le mode d'évolution des domaines au cours du temps, lorsque la durée d'application de ce champ est inférieure ou égale à 10 mn.

Sous l'influence d'un champ continu de 1000 V/cm, très supérieur au champ coercitif, le cristal devient monodomaine. Il le reste pendant 3 ou 4 h après que le champ continu a été appliqué, à condition que celui-ci ait agi pendant plusieurs jours. Dans le cas contraire, de gros domaines apparaissent immédiatement.

2. *Évolution de la constante diélectrique au-dessous du point de transition.* — Nous avons étudié l'évolution au cours du temps de la constante diélectrique de lames taillées perpendiculairement à l'axe ferroélectrique. Nous avons travaillé à la température de 28,5°C et à la fréquence de 1000 c/s. Comme les résultats auxquels on aboutit dépendent de l'amplitude de la tension alternative appliquée, nous l'avons maintenue constante au cours de toutes les mesures, et aussi faible que possible.

Lorsque le cristal vient de subir un traitement thermique, la constante diélectrique ε' diminue au cours du temps, de même que ε''. Ces deux grandeurs sont liées par la relation linéaire $\varepsilon' = \varepsilon_l + A\varepsilon''$ avec $\varepsilon_l = 40$, $A = 4{,}74$.

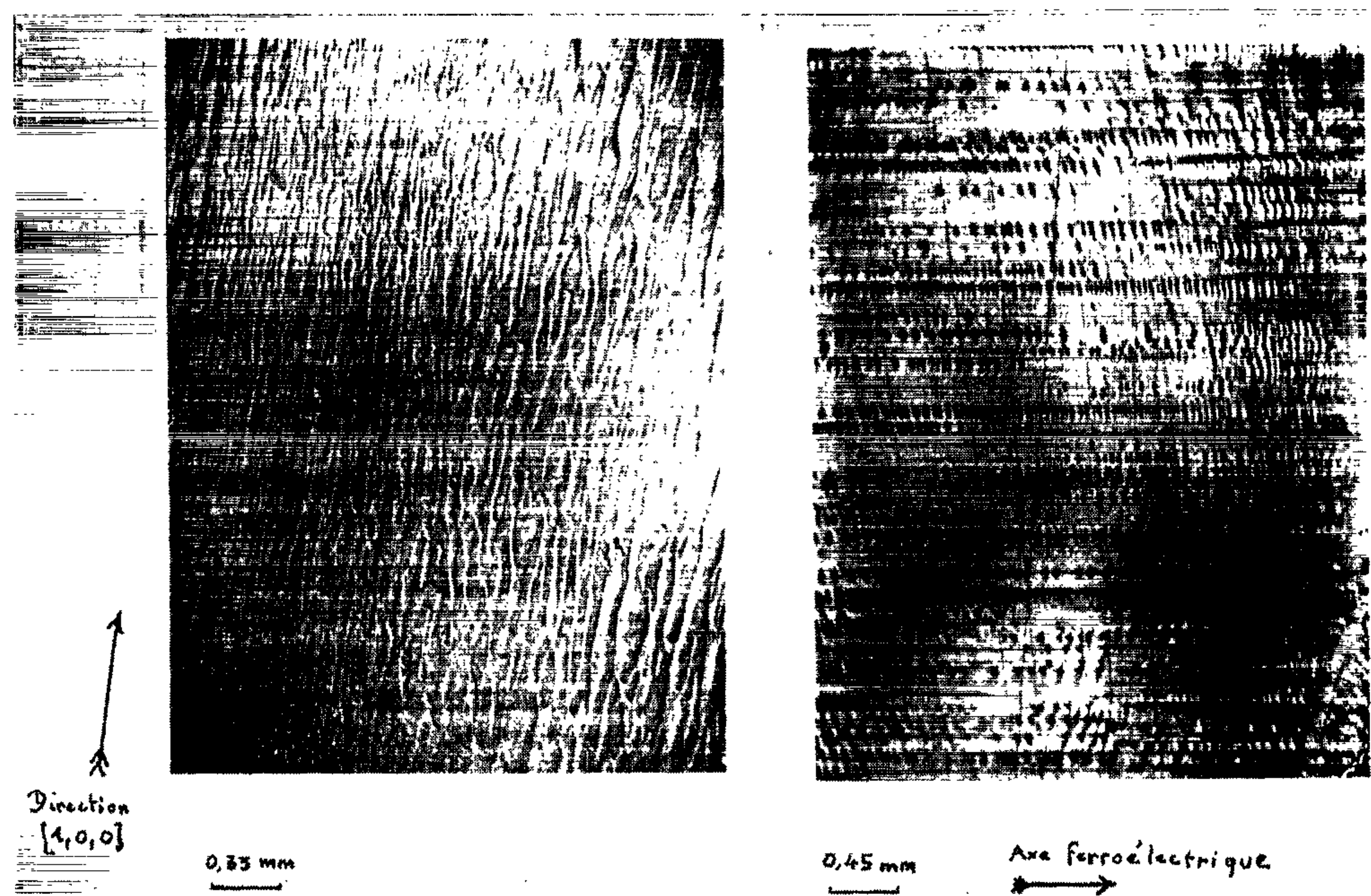


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Observation des domaines à 20°C sur la face (010) après choc thermique.
Fig. 2. — Observation des domaines à 20°C sur la face (100) après choc thermique.

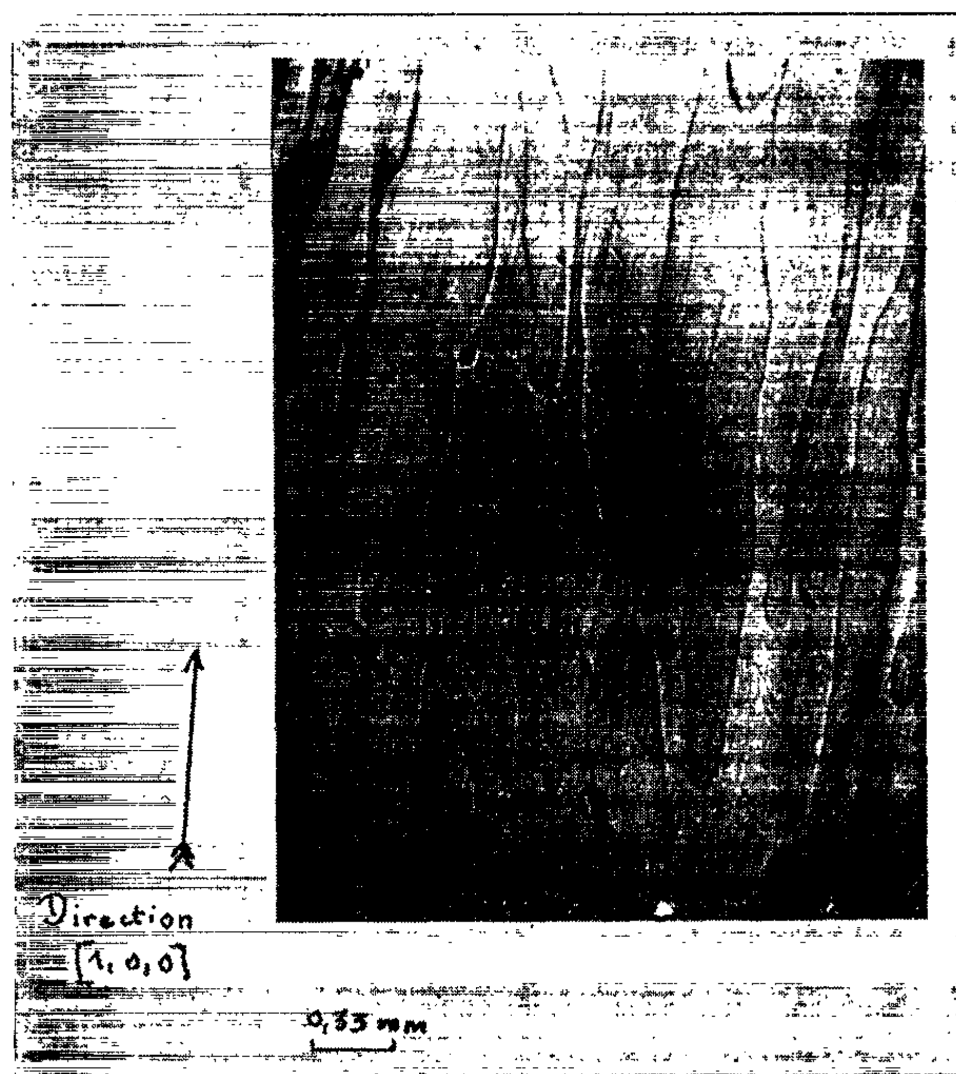


Fig. 3. — Observation des domaines sur la face (010) après choc thermique et évolution de 24 h à 20°C.

Quand on superpose au champ alternatif un champ électrique continu de l'ordre de 1000 V/cm, ε' diminue de nouveau; ε' et ε'' satisfont à la même relation que précédemment. Au bout de quelques jours ε' devient égal à ε_l et l'étude de trois lames différentes fournit sensiblement la même valeur $\varepsilon_l = 40$ qui semble être intrinsèque.

Ces résultats nous conduisent à admettre les propriétés suivantes :

a. Les limites des domaines ferroélectriques possèdent une polarisabilité supérieure à celle du cristal parfait.

b. Lorsque les domaines disparaissent sous l'influence d'un champ électrique, des défauts de réseau subsistent à leurs limites et les défauts s'éliminent graduellement au cours du temps.

c. La nucléation (responsable de ε'') a tendance à se produire au voisinage de ces défauts.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) A. G. CHYNOWETH et W. L. FELDMAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 15, 1960, p. 225.

(2) TOYODA, WAKER et HIRABAYASHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, n° 8, 1959, p. 1003.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux du fer* 57 *dans les champs locaux des divers grenats de fer et de terres rares.* Note (*) de MM. **Le Dang Khoi** et **Maurice Buyle-Bodin**, transmise par M. Louis Néel.

En complément à des résultats exposés précédemment ([1]) pour le grenat Fe-Dy, nous avons mis en évidence la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans les champs locaux des grenats de Fe-Tb, Fe-Gd, Fe-Ho, Fe-Er, Fe-Tm, Fe-Yb et Fe-Lu. De la comparaison de ces résultats, nous confirmons l'influence du point de compensation sur les résonances et précisons la dépendance de l'aimantation des sous-réseaux fer avec la dimension de la maille cristalline.

Les fréquences de résonance nucléaire de ^{57}Fe (en mégahertz) sont consignées dans le tableau ci-dessous pour les différents grenats de fer et terre rares (et yttrium) étudiés.

	M.	Gd.	Tb.	Dy.	Ho.	Y.	Er.	Tm.	Yb.	Lu.
	$a \pm 0{,}004$ Å ([4])	12,479	12,447	12,414	12,380	12,376	12,349	12,325	12,291	12,277
300°K	Site a (MHz).	68,14	-	67,70	67,52	67,65	-	67,12	66,85	-
	» d (MHz).	55,14	54,80	54,51	54,23	54,25	53,98	53,68	53,40	53,30
77°K	Site a (MHz).	75,63	-	-	-	75,50	-	75,31	75,21	75,18
	» d (MHz).	64,98	-	-		64,29	-	64,14	-	63,91
20°K	Site a (MHz).	76,11	-			76,04	-	-	-	75,65
	« d (MHz).	65,74	-	-	-	64,89		64,75		64,52

1. L'INFLUENCE DU POINT DE COMPENSATION. — Partant du tableau précédent, on peut analyser le comportement de ces grenats en les séparant en trois groupes :

a. Grenats à température de compensation entre 84 *et* 290°K : Er, Ho, Dy, Tb, Gd. — Les raies de résonance ont été observées à température ordinaire pour tous ces grenats. Toutefois, nous n'avons pas vu les raies (a) des grenats Fe-Tb et Fe-Er, car leurs raies (d) qui correspondent au site le plus peuplé en ions fer sont déjà faibles. Dans l'ensemble, ces grenats se comportent à peu près comme le grenat Fe-Dy ([1]). Le cas du grenat Fe-Gd est particulièrement intéressant; il apporte une preuve convaincante de l'influence de la température de compensation sur le signal de résonance. Ce grenat a un point de compensation à 17°C environ et ses raies (a) et (d) sont faibles à 22°C. En chauffant l'échantillon, nous avons vu l'amplitude du signal augmenter régulièrement pour atteindre, à 55°C, dix fois l'amplitude initiale. En le refroidissant, le signal s'affaiblit puis disparaît à 18°C pour réapparaître ensuite vers 0°C. En continuant de le refroidir, l'amplitude du signal augmente d'une manière régulière comme dans le cas du réchauffement.

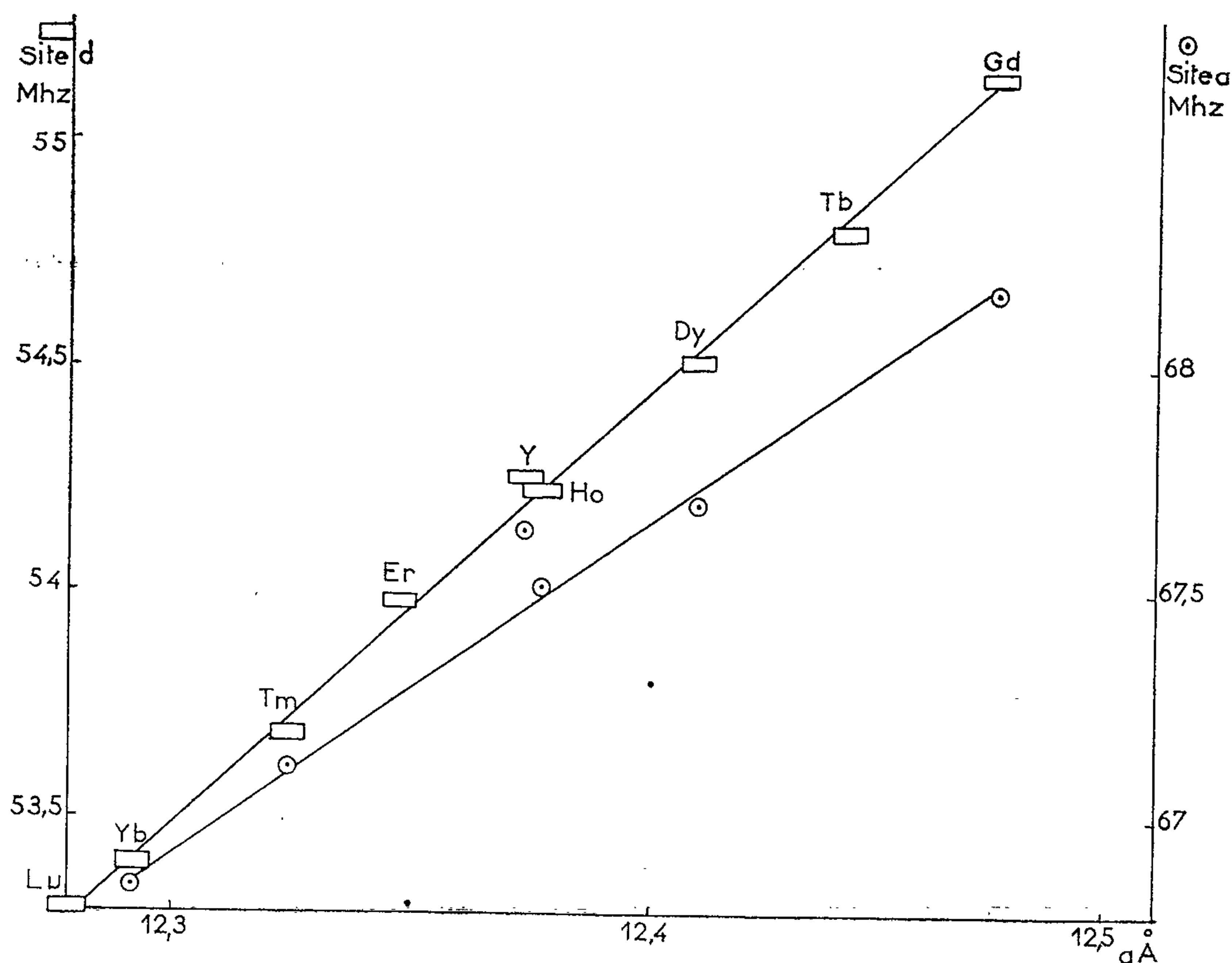
b. Grenats à température de compensation inférieure à 20°K : Fe-Yb, Fe-Tm. — La température de compensation du grenat Fe-Tm se situe entre 4 et 20, 4°K ([2]), quant au grenat Fe-Yb, l'aimantation totale s'annule vers 0°K. Or, nos expériences confirment qu'on peut observer les raies (a)

et (*d*) dans ces grenats à température ordinaire et à basse température, à l'exception de la raie (*d*) du grenat Fe-Yb à 77°K; or il est étonnant de constater qu'à 77°K ne se manifeste plus que la raie (*a*) correspondant au site le moins peuplé en ions fer. Nous ne voyons pour expliquer ceci que le fait d'un couplage très différent de chacun des sous-réseaux *a* et *d* avec le sous-réseau *c* occupé par des ions terres-rares ayant un comportement paramagnétique propice à l'élargissement des raies de résonance ([1]). Les coefficients d'interaction calculés ([3]) : $n_{cd} = -4,4$; $n_{ac} = -0,5$ pour Fe-Yb et $n_{cd} = n_{ac} = 0$ pour Fe-Tm justifient bien ces résultats.

c. Grenats de Fe-Y *et de* Fe-Lu. — Pour ces grenats le sous-réseau *c* est occupé par des ions diamagnétiques et à l'instar du grenat Fe-Y on devrait observer les deux résonances (*a*) et (*d*) à toutes températures.

Ceci est bien vérifié à 77 et 20°K mais à température ordinaire, nous n'obtenons plus que la raie (*d*) dans Fe-Lu, celle-ci d'ailleurs très faible. Nous pouvons attribuer ceci au manque de sensibilité de notre appareillage dû à l'amortissement important du circuit oscillant chargé par ce grenat.

2. Variation de fréquence avec l'ion terre rare. — Nous avons mesuré, à la même température, successivement les fréquences de résonance



des différents grenats. Celles-ci vont régulièrement croissant de Fe-Lu à Fe-Gd en liaison directe avec la croissance du paramètre cristallin *a* ([4]), conséquence de la dimension de l'ion terre rare. La figure ci-dessus montre

bien que la fréquence varie linéairement en fonction du paramètre a du réseau cristallin et que l'effet magnétique des ions du sous-réseau c sur la fréquence de résonance est pratiquement négligeable devant l'influence de leur dimension. Comme la fréquence de résonance de ^{57}Fe est rigoureusement proportionnelle au champ local sur le noyau, ce champ suit une variation linéaire en fonction du paramètre cristallin, donc de la distance entre les couches magnétiques des ions fer.

La fréquence de résonance étant sensiblement proportionnelle à l'aimantation spontanée du sous-réseau considéré, nous pouvons encore appliquer la loi de variation linéaire à l'aimantation spontanée, ce qui nous conduit à admettre qu'il existe une relation de proportionnalité entre les variations de l'aimantation spontanée et celles des distances entre couches magnétiques dans les grenats de fer et terres rares.

Pour confirmer encore ces résultats, nous entreprenons une étude sur les influences — prévisibles — de la pression statique et de l'introduction d'impuretés dans le sous-réseau c sur les fréquences de résonance nucléaire du ^{57}fer.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) Le Dang Khoi et M. Buyle-Bodin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1783.
(2) R. Pauthenet, *Ann. Phys. Fr.*, 3, 1958, p. 424.
(3) R. Aléonard, *J. Phys. Chem. Solids*, 15, 1960, p. 167.
(4) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 96.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences et Laboratoire d'Électrostatique et Physique du Métal, Grenoble.*)

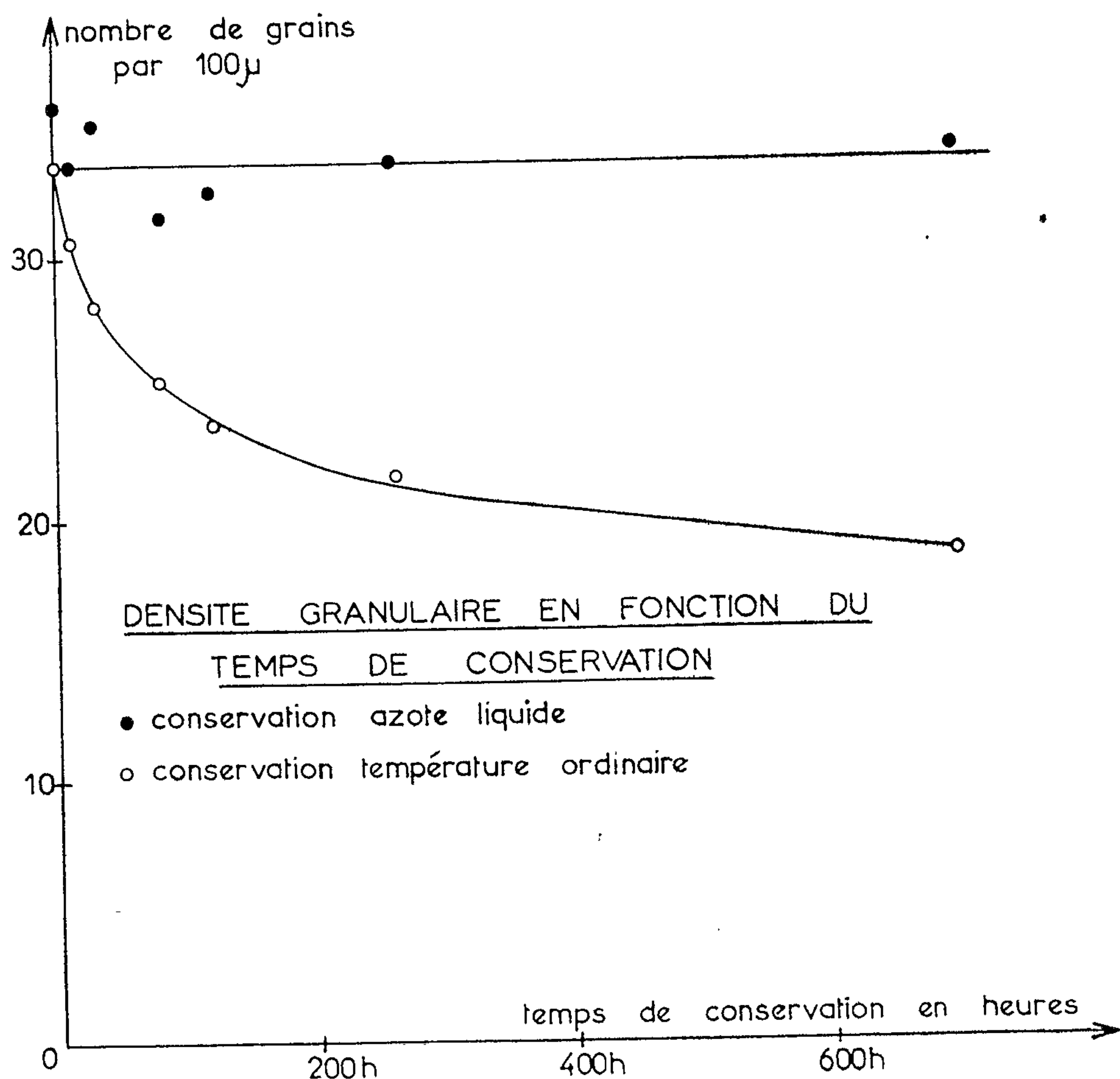
PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude de l'évolution de l'image latente dans des émulsions ionographiques* G_5 *pour des protons au plateau.* Note (*)
de Mme **Monique Debeauvais-Wack**, MM. **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

En bloquant à — 196°C l'évolution de l'image latente corpusculaire, nous avons essayé d'éliminer la régression rapide pour des protons au plateau. En développant aussitôt après exposition à l'amidol à 24°C, nous avons obtenu 46 grains, soit le double de celui obtenu par la méthode classique. La distribution des longueurs de lacunes est plus régulière.

Il est souvent intéressant, dans l'étude des interactions aux hautes énergies, de disposer d'un grand nombre de grains développés par unité de longueur sur des traces au minimum d'ionisation ou au plateau. Dans ce but, appliquant nos résultats photographiques, nous avons essayé de développer immédiatement après exposition ou de conserver l'image à très basse température. Quelques travaux ont été effectués sur l'effacement des traces de particules en fonction du temps de conservation ([1]), ([2]), ([3]). Ces auteurs ont préconisé le transport des émulsions irradiées à basse température ou dans des atmosphères de gaz inerte afin de diminuer cet effacement, mais à notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur l'évolution à très courte période.

Nos propres expériences ont consisté à conserver des émulsions Ilford G_5 de 100 μ d'épaisseur sur support de nitrate de cellulose, à température ordinaire et à — 196° et à comparer la densité granulaire d'émulsions développées ensemble après des temps de conservation variables. Les particules utilisées étaient des protons de 22 GeV du synchrotron de Genève ([4]). Dix secondes après exposition, une partie des émulsions étaient immergées dans l'azote liquide. Le développement des premières émulsions avait lieu 6 mn après exposition dans un révélateur à l'amidol acide à 18°,5 pendant 60 mn. Les dernières émulsions ont été développées un mois après exposition. Nous trouvons, comme le montre la figure 1, une diminution assez forte de densité granulaire dans les plaques conservées à 20° dans les deux premiers jours, 20 % environ, puis la diminution devient plus faible et linéaire. Par contre, à — 196°, le nombre de grains par 100 μ reste sensiblement le même pour une durée de conservation allant jusqu'à 30 jours. Nous obtenons, en développant à l'amidol acide classique à 18° immédiatement après exposition à une densité granulaire de 36 grains par 100 μ, et si nous développons une température de 24° (avec le même révélateur) nous observons 46 grains. Nous augmentons donc la sensibilité dans la G_5 pour des particules au plateau, en développant de suite après exposition ou en conservant l'émulsion à — 196° jusqu'au moment du développement.

Il reste à contrôler si, comme nous le faisons en figeant l'image dans les premières minutes de son édification, la distribution de lacunes devient plus homogène et peut permettre dans ce cas-là une identification meilleure de la nature des particules à haute énergie. Les deux courbes de la figure 2 nous montrent la distribution des lacunes pour environ 0,18 mm de parcours de protons au plateau, dans le cas d'une émulsion conservée

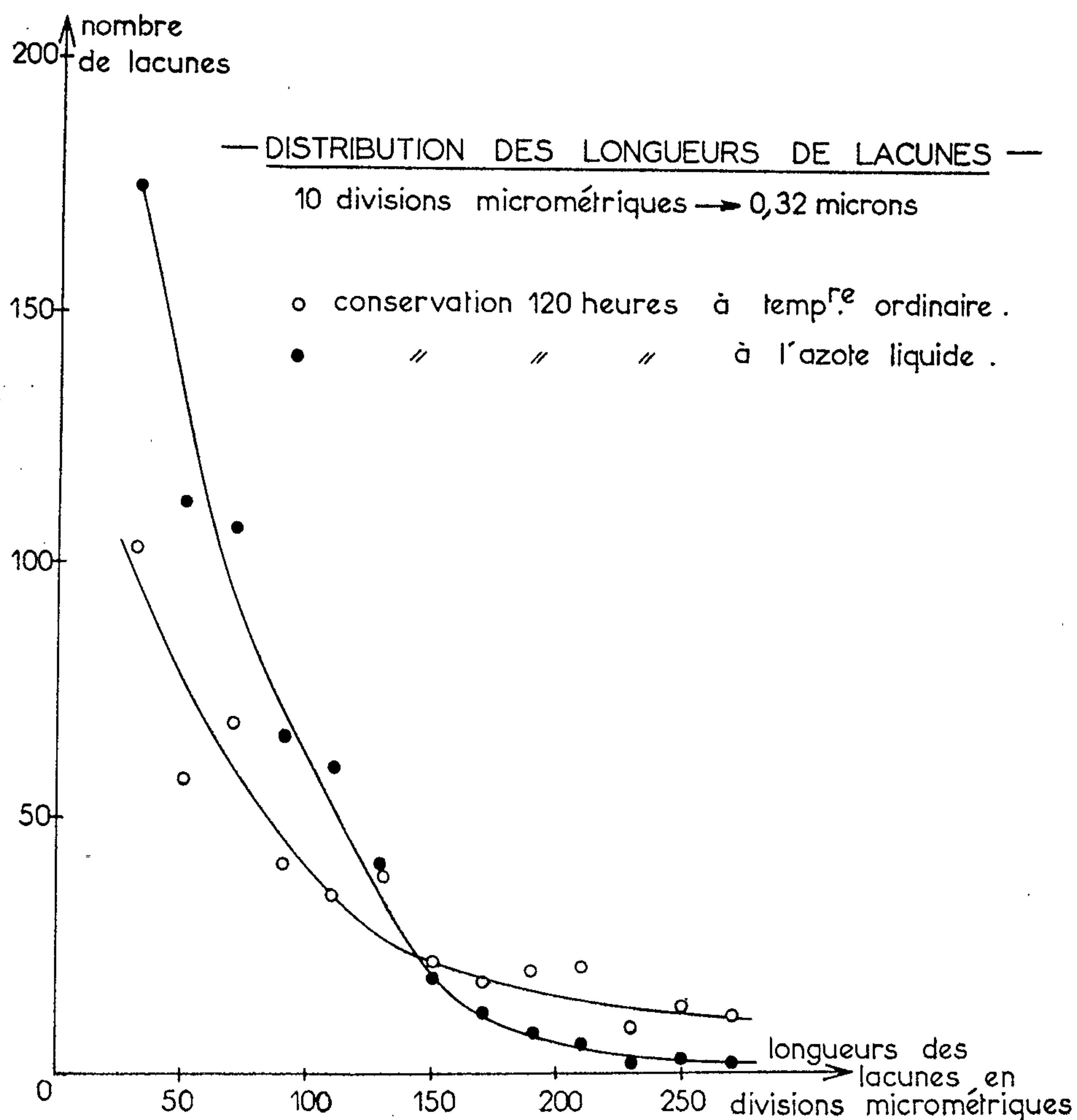


— Fig. 1

pendant 120 h à température ordinaire (points blancs) et à — 196° (points noirs). On voit qu'il en résulte une distribution moins dispersée à basse température des longueurs de lacunes, ce qui devrait nous permettre d'identifier avec plus de facilité les particules à haute énergie. La figure 1 semble indiquer que l'affaiblissement de l'image serait composé de deux éléments :

— Un phénomène physique rapide, consistant en la coagulation des germes et sous-germes et la disparition des sous-germes [d'après les idées de P. Cuer et R. Schmitt ([5])], phénomène lié à la formation et à la cons-

truction de l'image et qui serait terminé lorsqu'il n'y aurait plus de sous-germes disponibles, donc de très courte période et que nous ne saisissons pas du reste intégralement.



— Fig : 2

— Une régression physique et chimique, plus connue dans la littérature, qui provoquerait la désagrégation des germes stables et une oxydation éventuelle.

Nous essayons, pour rendre la méthode pratique d'utiliser des émulsions sans support de 400 et 600 μ d'épaisseur.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) BARON et WOLFENDALE, *British J. appl. Phys.*, 8, 1957, p. 297.

(2) BHOWNIK, J. H. DAVIES, D. EVANS et D. J. PROWSE, Note technique, *Nuovo Cimento*, 7, n° 5, mars 1958.

(3) P. JUDEK, *Supplemento Nuovo Cimento*, 10° série, 15, n° 2, 1960.

(4) Expositions effectuées au C. E. R. N. grâce à la collaboration du Docteur Combe.

(5) P. CUER et R. SCHMITT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2831.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la forme des caractéristiques de comptage des détecteurs à étincelles du type (fils-plan).* Note de MM. **Daniel Blanc** (*) et **Paul Laborie**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La pente de la caractéristique peut être négative quand le faisceau de particules α est normal à la cathode. Par contre, dans les cas pratiques d'utilisation, la pente est positive pour les irradiations latérales. La variation de la sensibilité du détecteur avec l'intensité, par unité de longueur, du courant de l'effet « couronne » explique les divergences dans les propriétés de détecteurs de longueurs différentes.

Le détecteur à un fil anodique décrit précédemment [1] a été irradié par un pinceau de particules α monocinétiques ayant une ouverture angulaire de 2°,3; nous avons construit les caractéristiques de comptage (taux de comptage en fonction de la tension d'alimentation) pour de nombreuses directions d'incidence. Sur la figure 1, nous avons représenté en traits pointillés la trace du plan de symétrie (P) passant par le fil; (1) est la direction latérale d'incidence, (2) la direction frontale, (3-*a*) une direction oblique coupant (P) entre l'anode et la cathode, (3-*b*) la même direction oblique, mais coupant (P) au delà de l'anode.

Pente de la caractéristique. — 1. Pour les directions d'incidence (1) et (2), les volumes sensibles, on le sait [1], varient homologiquement en fonction de la tension, et, pour chacune de ces directions, la pente de la caractéristique est la même quelle que soit la région du volume sensible où se trouve le faisceau : la figure 2 donne quelques caractéristiques pour diverses longueurs du fil anodique; les ordonnées correspondant à la direction (1) sont différentes de celles correspondant à (2). Pour l'incidence latérale, la pente est positive; pour l'incidence frontale, elle peut être négative, positive ou même nulle. Il existe cependant des exceptions à cette règle quand la distance du fil à la plaque est faible (moins de 0,7 mm) : la pente pour l'incidence latérale devient négative dans la partie terminale de la caractéristique, c'est-à-dire pour des valeurs du courant de l'effet couronne très élevées.

2. Sous une direction d'incidence oblique [3] (*fig.* 1), la relation d'homologie cesse d'être valable même lorsque θ est aussi petit que 10 %. Pour une direction telle que (3-*a*), la pente est positive et en général moins grande que celle correspondant à (1); pour une direction telle que (3-*b*) elle est plus faible, en valeur absolue, que celle correspondant à (2).

3. Enfin, si la direction d'incidence ne se trouve pas dans le plan de la figure 1, on peut énoncer les résultats généraux suivants :

a. Si le faisceau coupe le plan (P) entre l'anode et la cathode, la pente de la caractéristique, positive dans les cas pratiques d'utilisation, est d'autant plus grande que l'angle du faisceau avec (P) est plus grand.

b. Si le faisceau coupe le plan (P) au-delà de l'anode, la pente est le plus souvent négative.

Influence de la longueur du fil. — La forme de la caractéristique varie beaucoup avec l'intensité par unité de longueur du courant de l'effet

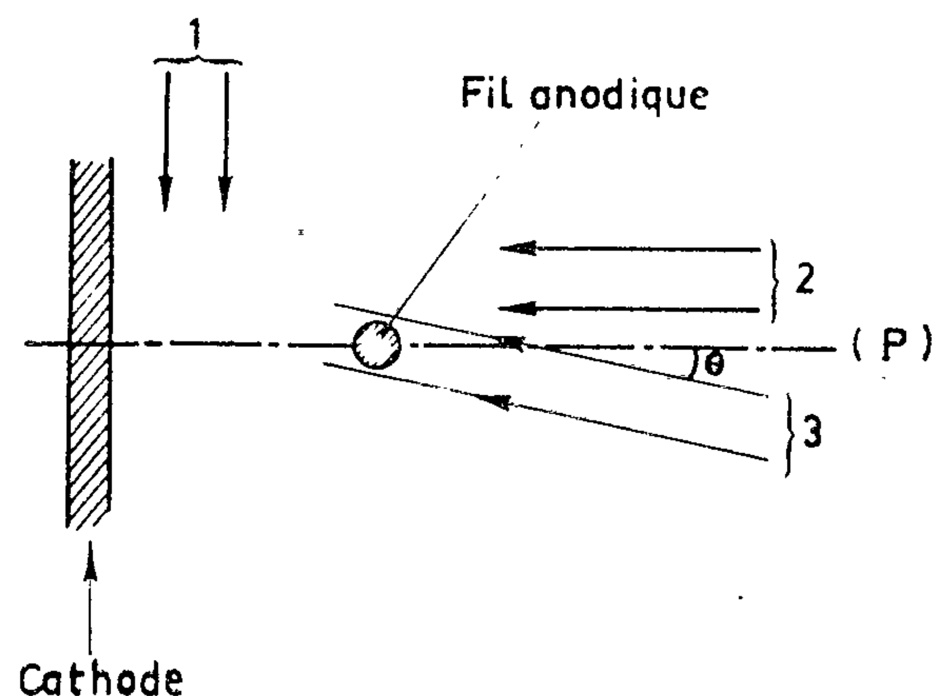


Fig. 1.

couronne. Cette dépendance peut être confirmée en faisant varier la longueur l du fil, la résistance anodique restant toujours la même (5 MΩ) alors que, jusqu'ici, on avait fait varier cette résistance (²). La figure 2 montre de

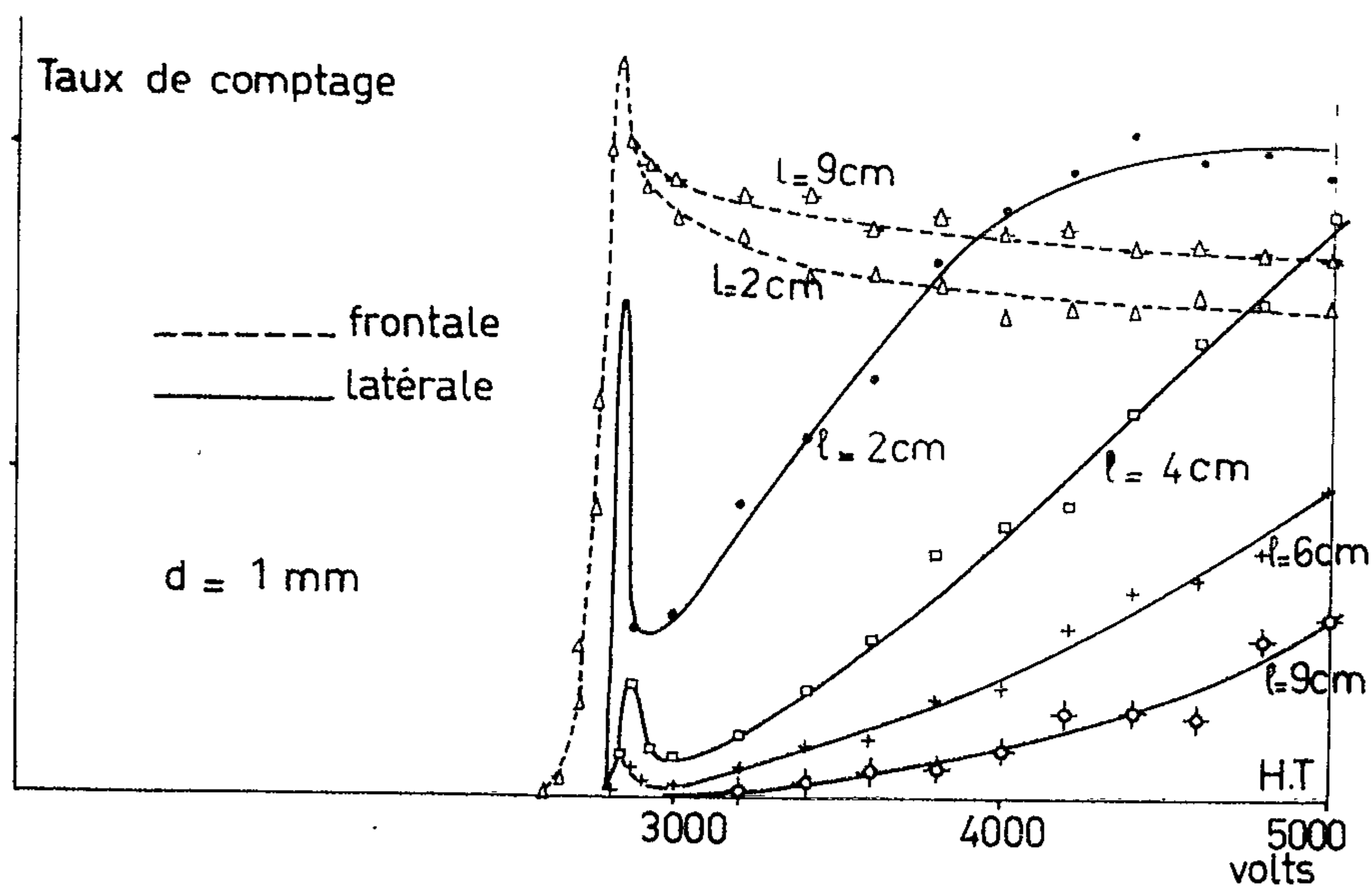


Fig. 2.

quelle façon la caractéristique se modifie en fonction de l. La variation la plus considérable a lieu sous l'irradiation latérale : ceci s'accorde avec le fait que la sensibilité latérale du compteur augmente rapidement lorsque la distance (fil-plaque) diminue (¹), c'est-à-dire lorsque l'intensité du courant de l'effet « couronne » devient très grande : l'augmentation de l'effet

« couronne » a pour résultat une augmentation, sans doute très faible, de la multiplication électronique dans l'air; l'influence de ce phénomène est donc beaucoup plus grande dans le cas d'une irradiation latérale que dans celui d'une irradiation frontale.

Ce qui précède montre qu'un compteur à fil de grande longueur, ou, ce qui revient au même, à plusieurs fils parallèles alimentés par une résistance anodique commune, présente une mauvaise sensibilité latérale.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) D. Blanc et P. Laborie, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1786.
(2) E. Andreechev et V. M. Isaev, *J. Exp. Theor. Phys. U. R. S. S.*, 28, 1955, p. 335.
(3) L. Colli, U. Fachini et E. Gatti, *Rev. Sc. Instr.*, 23, 1952, p. 621.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés : IV* C_2H_5P (X) Cl_2 *et homologues* [1]. Note (*) de Mlle **Gabrielle Martin** et M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons obtenu le spectre de R. M. N. du proton à 25 et 60 MHz de C_2H_5P (O ou S) Cl_2, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, $C_2H_5PO(OC_2H_5)OH$, ainsi que de n-C_3H_7 et n-$C_4H_9POCl_2$. Nous avons observé : 1° l'effet inductif de Cl, très net, comparé à celui de OC_2H_5; 2° l'important dédoublement du CH_3 en bout de chaîne (C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9), dû au couplage spin-spin avec le phosphore.

Nous avons étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) du proton de divers corps possédant un groupement C_2H_5P. Pour séparer sans ambiguïté les effets J de couplage spin-spin phosphore-hydrogène et l'effet δ (d'écran électronique), nous avons pris les spectres à 25 MHz (Trub-Tauber) ainsi qu'à 60 MHz (Varian A 60) [2], pour quatre des corps présentés. Dans ces derniers cas, l'intégration graphique des raies confirme les attributions proposées. Nous avons pu constater encore [1], [3] que l'effet de dilution sur la position des diverses raies reste négligeable; les spectres à 25 MHz sont ceux des corps purs (repère interne : cyclohexane); à 60 MHz ceux de solutions très diluées dans CCl_4 (repère interne : tétraméthylsilane T. M. S.) [4].

Pour étendre les constatations faites sur le groupement C_2H_5P, nous présentons également n-$C_3H_7POCl_2$ et n-$C_4H_9POCl_2$. Les spectres obtenus sont donnés (*fig.* 1) en parties par million (repère T. M. S.); cette représentation conserve l'effet δ, mais non les couplages J, entre 25 et 60 MHz. Les valeurs de J sont indiquées sur la figure 1; la position du δ moyen d'une structure hyperfine se marque d'une flèche pointillée.

1. Le tableau I met en évidence l'influence de l'électronégativité des groupements attachés au phosphore sur le couplage J et sur l'effet δ [1], [5], [6] : OC_2H_5 et OH se montrent sensiblement équivalents, ce qu'on a déjà constaté [1], mais bien moins actifs que Cl. Lorsque l'électronégativité des groupes attachés à P diminue, les raies CH_2 se rapprochent des CH_3; ce phénomène s'apparente au « renversement des raies » signalé par Baker [6]; il a pour effet de compliquer considérablement le spectre de $P(C_2H_5)_3$ [7].

TABLEAU I.

	$J_{PCH_2CH_3}$.	δ_{CH_3}.	PCH_2CH_3.	δ_{CH_2}.
$C_2H_5POCl_2$.........	30,9 Hz	$1,36.10^{-6}$	14,5 Hz	$2,66.10^{-6}$
$C_2H_5PO(OC_2H_5)OH$.	17,8 »	1,08 »	7,5 »	1,70 »
$C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$...	18 »	1,12 »	7,5 »	1,70 »

2. Le fait saillant pour C_2H_5P, ... est la *valeur anormalement grande* (tableau I) *de* $J_{PCH_2CH_3}$ par rapport à J_{PCH_2}, qui est du même ordre de

grandeur que J_{PCH} dans des composés précédemment étudiés ([3]). On a d'autres exemples d'un tel fait, pour des couplages C^{13}—H (l'effet étant alors faible et irrégulier) ([8]); Hg—H ($J_{HgCCH} \sim 2.J_{HgCH}$) ([9]);

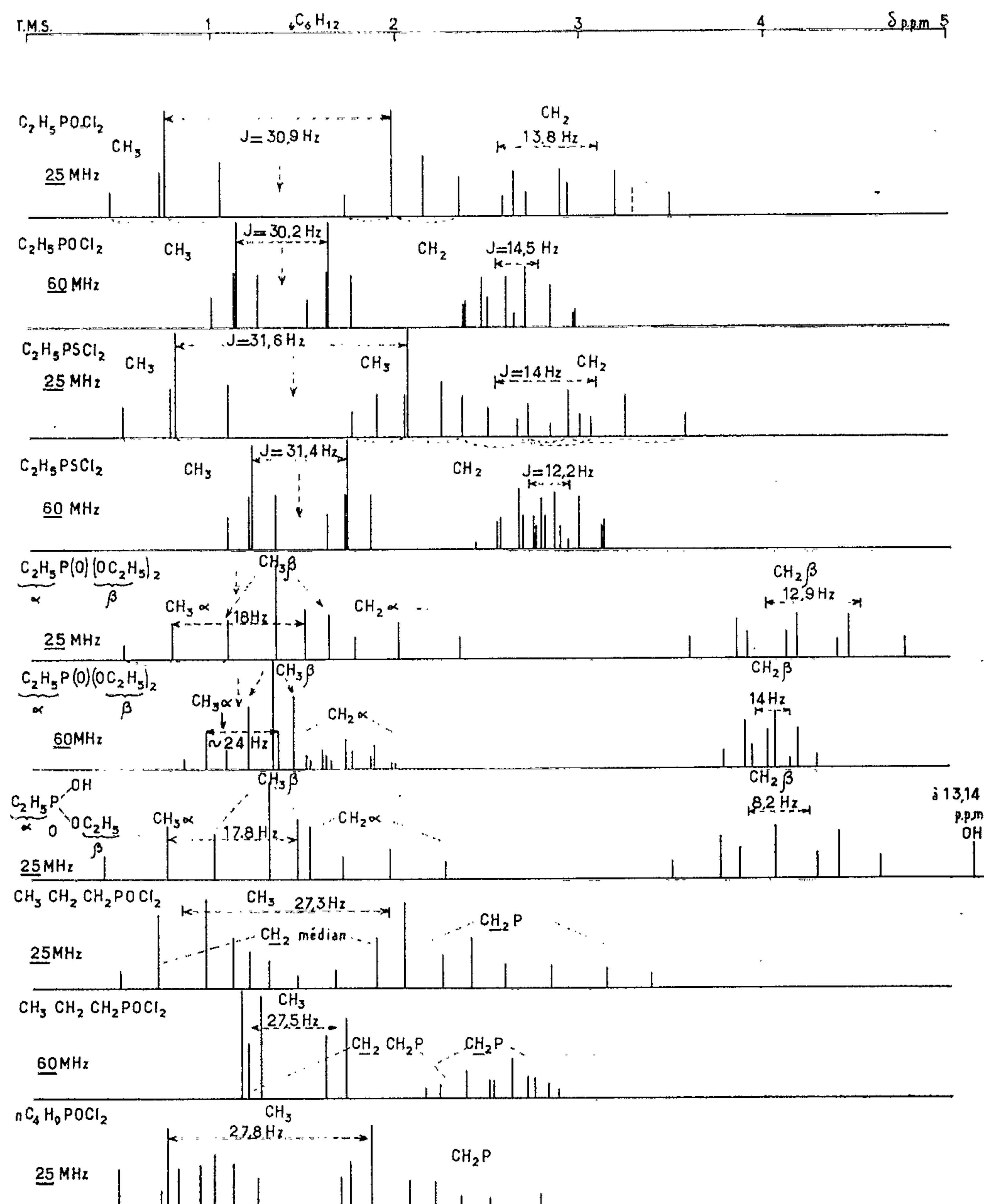


Fig. 1

*P*b—H ($J_{PbCCH} \sim 3.J_{Pb.CH}$) ([6]), ([7]); Sn—H ($J_{SnCCH} \sim 2{,}5.J_{SnCH}$) ([7]). Fait déjà noté ([8]), le remplacement d'un carbone par un oxygène détruit ce phénomène :

J_{POCH} : 12-14 Hz; J_{PCCH} : 30 Hz; J_{PCH} : 12-14 Hz.

Le seul exemple de couplage anormal *PCCH* étudié précédemment ([7]) est celui de $P(C_2H_5)_3$, dont nous avons souligné la complexité, due à l'enchevêtrement des raies CH_2 et CH_3 (l'effet électronégatif de Cl, OH, OC_2H_5 joue pour nous un rôle bénéfique en découplant les raies). Aussi l'analyse numérique du spectre obtenu par ces auteurs ([7]) semble sujette à caution ; elle montre néanmoins, sans ambiguïté, qu'on a bien $J_{PCCH} \gg J_{PCH}$, ce que nous confirmons ici quantitativement.

En outre, nous avons observé le premier exemple, à notre connaissance, d'un *effet* J *anormal pour le* CH_3 *en bout de chaîne de* n-C_3H_7 *et* n-C_4H_9 (*similaire à celui observé pour le* CH_3 *d'un* C_2H_5). Le doublet caractéristique de CH_3 dans le n-propyl se trouve dédoublé : $J = 27{,}5$ Hz. De même pour la raie fine du CH_3 du n-butyl : $J = 27{,}8$ Hz. Quoique l'analyse complète du spectre, dans ces deux derniers cas, soit actuellement impossible (il est difficile de savoir si les CH_2 intermédiaires sont, ou non dédoublés, et de combien), le dédoublement du CH_3 en bout de chaîne semble hors de doute dans les exemples étudiés.

On peut expliquer qualitativement ([1]) ces derniers phénomènes en considérant l'influence de l'hétéroatome (qui dans tous les cas observés est nettement moins électronégatif que le carbone), sur la polarité du carbone des liaisons CH.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

([1]) III. G. Mavel et G. Martin, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([2]) Spectres dus à M. A. Melera (Varian Research Laboratory, Zürich).

([3]) II. G. Martin et G. Mavel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 644.

([4]) C_2H_5PO et $PSCl_2$ nous ont été donnés par M. H. Christol, École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier, et Albright and Wilson, Ltd. Birmingham.

([5]) R. E. Glick et A. A. Bothner By, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 362 ; A. A. Bothner By et C. Naar Colin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1728.

([6]) E. B. Baker, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 960.

([7]) P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1052.

([8]) G. J. Karabatsos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1230 ; J. Ranft, *Colloque Ampère*, Leipzig.

([9]) P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 34 ; R. E. Dessy, T. J. Flautt, H. H. Jaffé et G. F. Reynolds, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1422.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Densité de l'argent, du cuivre, du palladium et du platine à l'état liquide.* Note (*) de M. **Louis-Didier Lucas**, présentée par M. Paul Pascal.

On étudie la variation du volume spécifique en fonction de la température à l'état liquide, à partir d'une température voisine de celle de la fusion.

On détermine le volume spécifique de métaux à l'état liquide, en mesurant la pression juste nécessaire pour détacher une bulle d'argon d'un tube de soufflage placé successivement à deux niveaux différents bien définis dans le métal liquide. Le mode opératoire a été exposé dans une précédente Note ([1]).

Après avoir étudié la densité du fer, du nickel et du cobalt liquides ([2]), notre choix s'est porté sur l'argent, le cuivre, le palladium et le platine.

Les figures 1, 2, 3 et 4 rassemblent nos données expérimentales ainsi que celles d'autres auteurs. Nos résultats sont obtenus en traçant la droite de régression des volumes spécifiques en fonction des températures.

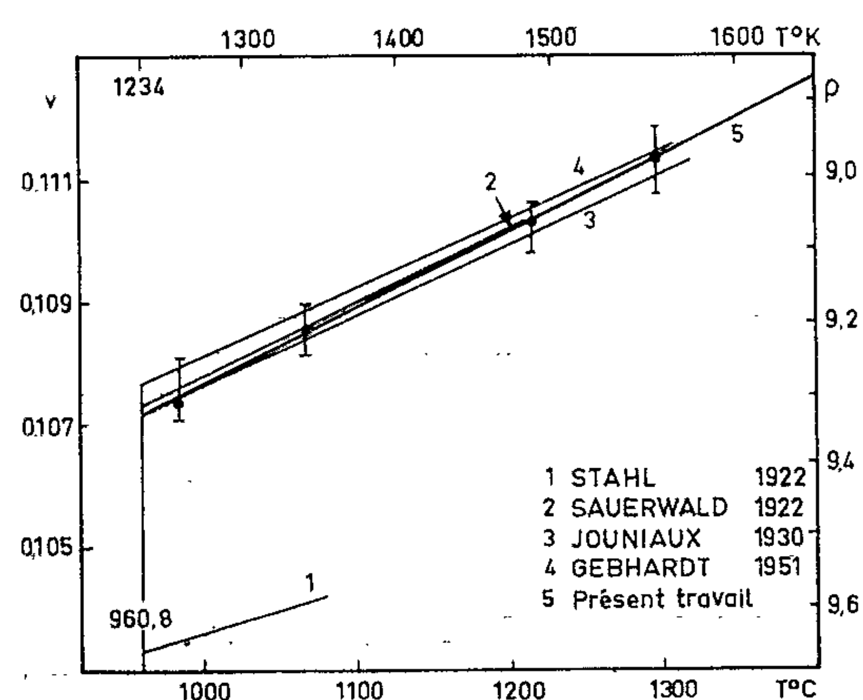


Fig. 1.

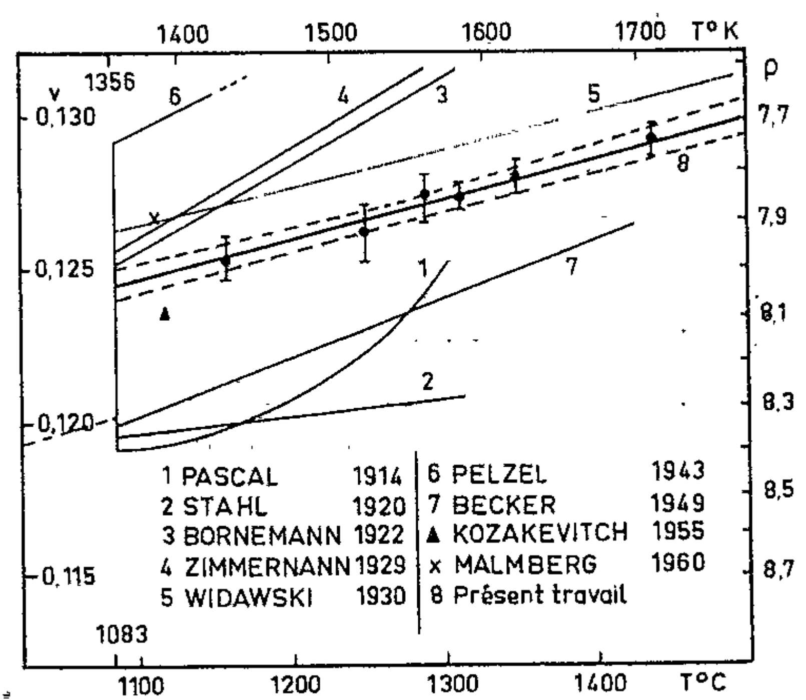


Fig. 2.

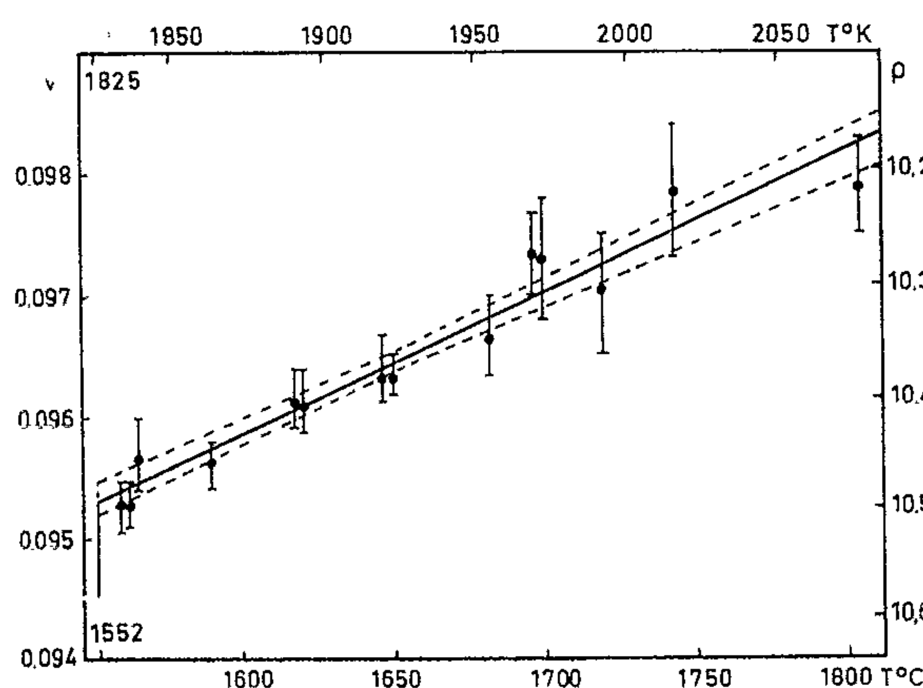


Fig. 3.

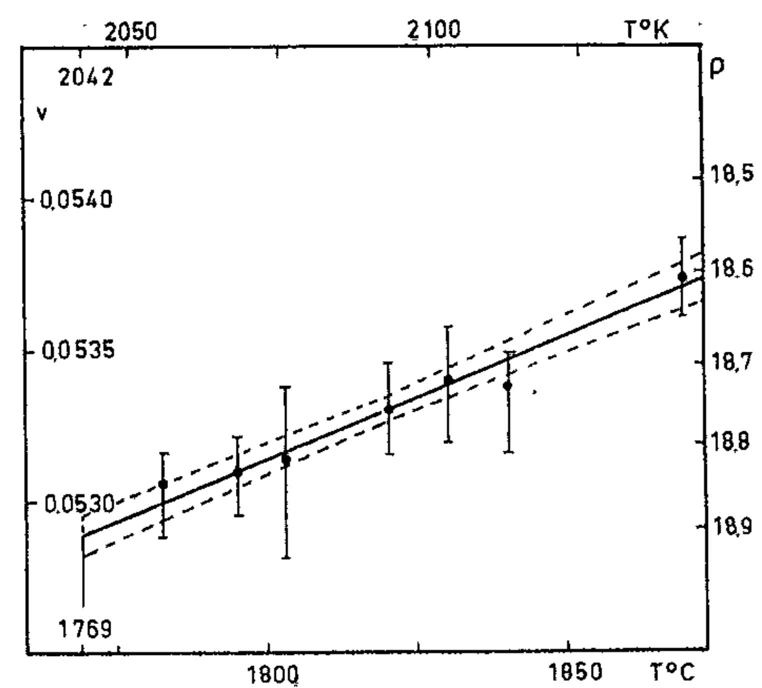


Fig. 4.

Les valeurs numériques, ainsi que l'écart type σ_v de la valeur moyenne $\bar{v}$ et l'écart type de la pente de la droite de régression $\sigma_{dv/dt}$, se résument comme suit, avec $\alpha = (1/v)(dv/dt)$:

Pour l'argent :

$$v_{Ag} = 0{,}10715 + 12{,}7 \cdot 10^{-6}(T_{°K} - 1234), \qquad \text{donc} \quad \alpha_{Ag} = 119 \cdot 10^{-6},$$

avec

$$\sigma_v = \pm 0{,}55 \cdot 10^{-4}, \qquad \sigma_{\frac{dv}{dt}} = \pm 0{,}43 \cdot 10^{-6}.$$

Pour le cuivre :

$$v_{Cu} = 0{,}1245 + 12{,}9 \cdot 10^{-6}(T_{°K} - 1356), \qquad \text{donc} \quad \alpha_{Cu} = 102 \cdot 10^{-6},$$

avec

$$\sigma_v = \pm 1{,}5 \cdot 10^{-4}, \qquad \sigma_{\frac{dv}{dt}} = \pm 1{,}7 \cdot 10^{-6}.$$

Pour le palladium :

$$v_{Pd} = 0{,}09532 + 11{,}5 \cdot 10^{-6}(T_{°K} - 1825), \qquad \text{donc} \quad \alpha_{Pd} = 120 \cdot 10^{-6},$$

avec

$$\sigma_v = \pm 0{,}65 \cdot 10^{-4}, \qquad \sigma_{\frac{dv}{dt}} = \pm 0{,}9 \cdot 10^{-6}.$$

Pour le platine :

$$v_{Pt} = 0{,}05289 + 8{,}1 \cdot 10^{-6}(T_{°K} - 2042), \qquad \text{donc} \quad \alpha_{Pt} = 153 \cdot 10^{-6},$$

avec

$$\sigma_v = \pm 0{,}25 \cdot 10^{-4}, \qquad \sigma_{\frac{dv}{dt}} = \pm 0{,}8 \cdot 10^{-6}.$$

Pour l'argent, nos valeurs sont en très bonne concordance avec celles trouvées précédemment.

Pour le cuivre, les mesures faites antérieurement restent assez dispersées. Zimmermann et Esser (3) ont utilisé une méthode dilatométrique qui, appliquée aux liquides à de très hautes températures, fournit souvent des résultats peu sûrs; c'est pourquoi ces dernières années elle n'est plus guère utilisée. La méthode indirecte par poussée d'Archimède (4) nécessite le maintien d'une température rigoureusement uniforme dans un volume important de fluide, dans lequel se trouve suspendu le creuset contenant le métal (cuivre), ceci pour éviter tout courant de convection susceptible d'agir sur le creuset. Le Mémoire (4) ne fournit aucune précision à ce sujet. La méthode directe (plongeur en céramique) utilisée en (5) est libre de cette source importante d'erreurs et a fourni des résultats en meilleur accord avec les nôtres : pentes pratiquement égales, différence en valeurs absolues de 1,3 % environ. Cependant, Pelzel (6) a trouvé par cette même méthode, des résultats en désaccord avec toutes les mesures récentes. Malmberg (7), en utilisant un pycnomètre en silice obtient une valeur à 1111°C semblable à celle obtenue par Widawski (5). Les valeurs trouvées par mesure du volume sur des images de gouttes liquides par Kozakevitch (8) et Becker (9) ne sont que des estimations. Nous pouvons penser que le coeffi-

cient de dilatation volumétrique trouvé par Widawski ([5]) est correct, car cet auteur a obtenu des résultats dans un intervalle de température assez grand, compris entre 1100 et 1530°C. Mais la différence entre ses mesures et les nôtres en valeur absolue reste inexpliquée.

En ce qui concerne la densité du palladium et du platine, les valeurs données dans la littérature sont très anciennes (Quincke, 1868) ([10]). De nombreuses mesures ont pu être faites sur le platine jusqu'à 1870°C, température limite accessible pour notre appareillage.

A côté des mesures de volumes spécifiques dont l'intérêt propre est fort compréhensible, ces travaux, ainsi que d'autres études sur la viscosité, les enthalpies et le changement de volume à la fusion, sont destinés à fournir des bases expérimentales sûres, nécessaires pour toute tentative d'interprétation en termes de structure du processus de fusion.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) L. D. Lucas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2236.
(2) L. D. Lucas, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1850.
(3) L. Zimmermann et H. Esser, *Archiv Eisenhütt.*, 2, 1929, p. 867.
(4) K. Bornemann et F. Sauerwald, *Z. Metallk.*, 14, 1922, p. 145.
(5) E. Widawski et F. Sauerwald, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 192, 1930, p. 145.
(6) E. Pelzel et H. Schneider, *Z. Metallk.*, 35, 1943, p. 121.
(7) T. Malmberg, *J. Inst. of Metals*, décembre 1960, p. 137.
(8) P. Kozakevitch et coll., *Revue de Métallurgie*, 52, février 1955, p. 139.
(9) G. Becker, F. Harders et H. Kornfeld, *Archiv Eisenhütt.*, 20, 1949, p. 363.
(10) G. Quincke, *Pogg. Ann.*, 135, 1868, p. 642.

(*Département Chimie physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue du Président-Roosevelt,*
Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la polarisation d'une électrode de fer et son état de surface.* Note de MM. **Michel Froment**, **Michel Keddam** et **Philippe Morel**, présentée par M. Jean Wyart.

Des progrès récents dans les tracés potentiocinétiques des caractéristiques courant-tension et dans l'observation microscopique simultanée d'une électrode permettent de préciser les conditions de croissance des cristaux de $FeSO_4\,7\,H_2O$ sur du fer actif immergé dans une solution d'acide sulfurique (N).

Nous avons signalé récemment [1] que le fer, immergé dans une solution aqueuse normale d'acide sulfurique, présentait une passivité secondaire à condition de commencer le tracé de la courbe courant-tension dans le domaine d'activité. On sait que dans cette zone il se forme sur le fer des couches anodiques épaisses.

W. J. Muller [2] a déjà réalisé l'observation microscopique du fer actif. Avec un grossissement limité à 30 il a détecté, en lumière polarisée, la formation de cristaux biréfringents qu'il a considérés comme du sulfate

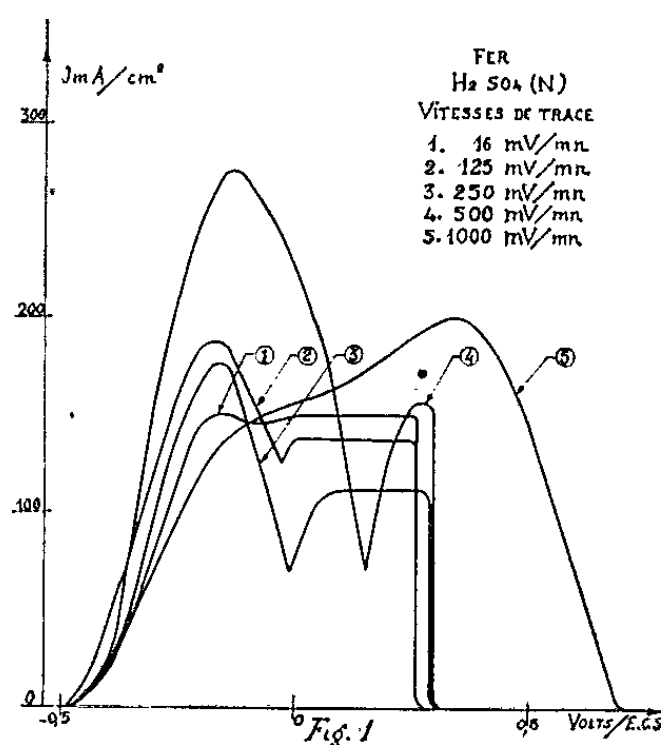


Fig. 1

ferreux heptahydraté. Cependant l'électrode n'était pas maintenue dans des conditions potentiostatiques, ce qui ne permettait pas de connaître la morphologie des cristaux en fonction de la tension. Aussi grâce à un potentiostat électronique nous avons imposé, à une électrode de fer, une gamme étendue de variations linéaires de la tension (10 à 4 000 mV/mn). Simultanément nous procédons à un enregistrement microcinématographique de l'évolution de l'état de surface. Un objectif Zeiss D 40 monté sur un microscope métallographique est immergé dans l'électrolyte, ce qui permet d'atteindre un grossissement supérieur à 700.

Sur la figure 1 nous avons réuni cinq courbes courant-tension tracées à des vitesses différentes; leur évolution en fonction de la vitesse de tracé est conforme à celle trouvée par R. Olivier [3]. L'augmentation rapide

du courant à partir de — 0,45 V/E. C. S. entraîne la formation sur le métal d'une couche non biréfringente d'épaisseur irrégulière. Lorsque la vitesse du tracé est inférieure à 500 mV/mn (courbe 4) le courant passe par un maximum pour une tension voisine de — 0,2 V/E. C. S. L'observation microscopique en lumière polarisée montre qu'à partir de cette tension

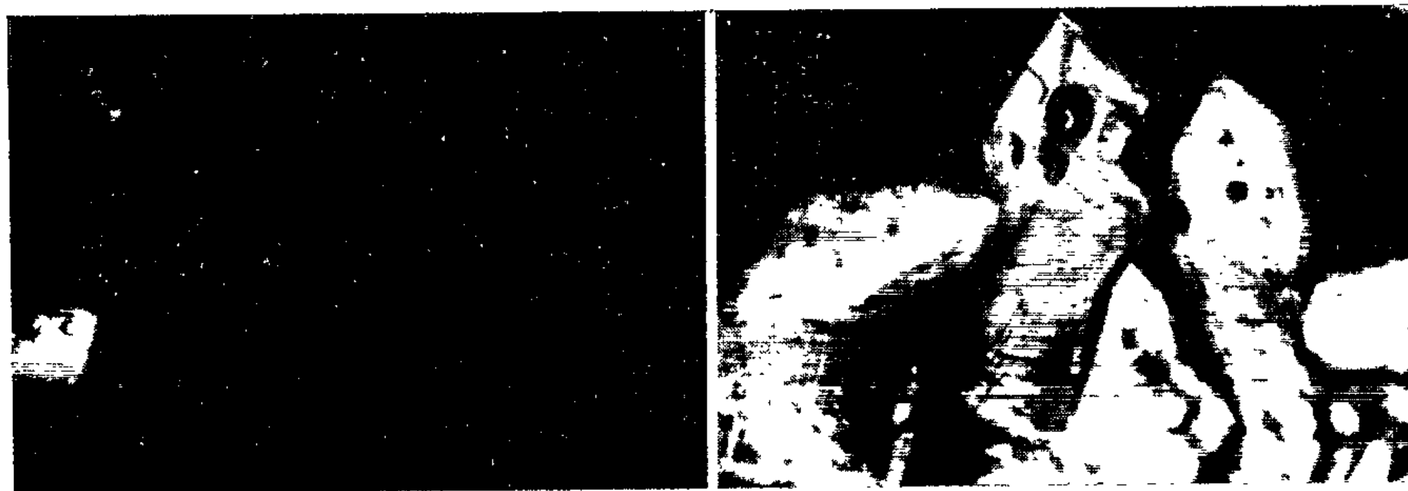


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2 : Apparition des premiers cristaux à — 0,2 V/E.C.S.
Fig. 3 : 3 s après; extension maximale des cristaux.

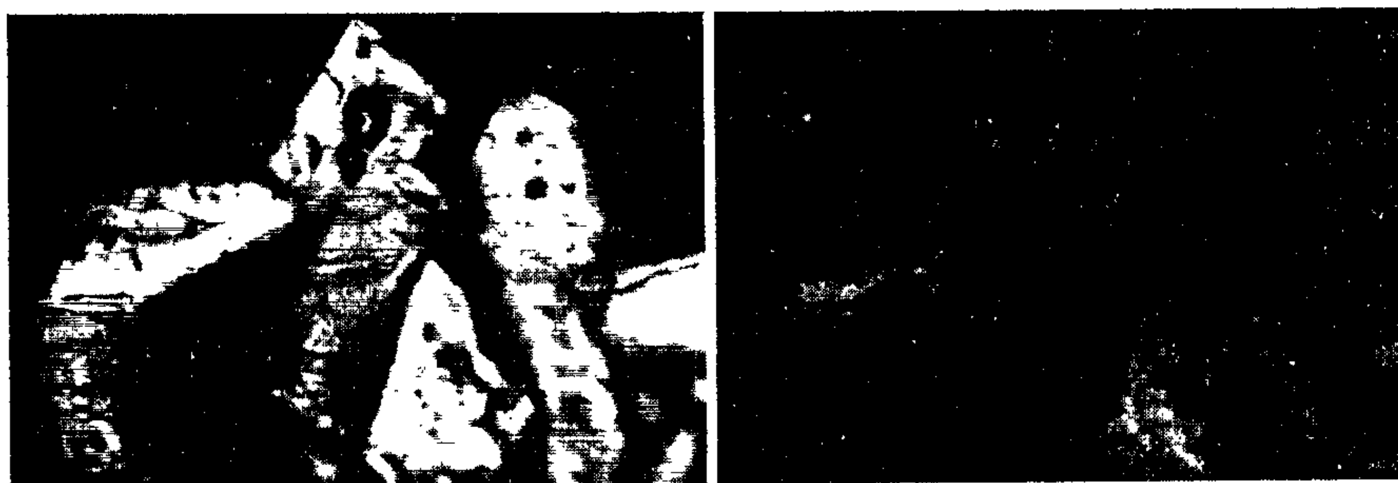


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4 : 3 s après; début de la dissolution.
Fig. 5 : 3 s après; fin de la dissolution.



Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6 et 7 : Croissance dendritique des cristaux pendant les oscillations du courant au voisinage du potentiel de Flade.

Fig. 2 à 7. — Micrographies obtenues au flash électronique; éclairage en lumière polarisée (G × 420).

il se forme des cristaux biréfringents sur le métal qui envahissent peu à peu la surface (*fig.* 2); dès qu'ils ont atteint leur extension maximale (*fig.* 3) ils se dissolvent (*fig.* 4) et disparaissent (*fig.* 5). Comme on peut le voir sur le film qui a été présenté par ailleurs (4) la naissance des premiers cristaux a lieu dans les zones de l'électrode où la densité de courant est la plus forte (bords, joints de grains, piqures, etc.). D'autre part, on constate que plus la vitesse du tracé est élevée et plus la croissance des cristaux est rapide; de même le recouvrement de la surface augmente. Au-delà de 1 V/mn, les cristaux biréfringents peuvent persister jusqu'au dégagement d'oxygène sans pour cela empêcher l'apparition de la passivité. Cependant on observe que leur présence à 1,5 V/E. C. S. correspond à la disparition de la passivité secondaire.

A une vitesse inférieure à 250 mV/mn (courbe 3) le courant après avoir passé par un minimum vers 0 V/E. C. S. reste stationnaire. Il se forme alors sur l'électrode une couche composée d'une multitude de petits cristaux biréfringents en perpétuelle agitation. Ce phénomène correspond au grouillement observé par J. H. Bartlett et L. Stephenson (5) au voisinage de l'électrode. Cet aspect persiste jusqu'au potentiel de Flade où l'agitation cesse brusquement.

Au voisinage du potentiel de Flade il peut se produire des oscillations du courant I. A chaque oscillation, dès que la pente de la courbe $I = f(t)$ est négative, il apparaît des cristaux biréfringents dont la croissance est souvent dendritique (*fig.* 6 et 7). Cependant on peut toujours distinguer les angles caractéristiques des cristaux de $SO_4Fe\ 7H_2O$. L'angle β de ces cristaux monocliniques est de 104°15′ et nous trouvons $103 \pm 1°$. De nombreuses observations en lumière polarisée montrent que le retard optique δ dû à la traversée d'un cristal d'épaisseur e dépasse rarement $0{,}4\ \mu$ ($\delta = 2\, e\Delta n$); la biréfringence maximale Δn de $SO_4Fe\ 7H_2O$ étant 0,014, l'épaisseur des cristaux est donc voisine de 15 μ.

(1) I. Epelboin, M. Froment et Ph. Morel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2702.

(2) W. J. Muller, *Z. Elektrochem.*, 40, 1934, p. 570.

(3) D'après U. R. Evans, *Corrosion and oxydation of metals*, 1960.

(4) I. Epelboin, M. Froment et Ph. Morel, *Revue de Métallurgie*, (sous presse).

(5) J. H. Bartlett et L. Stephenson, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 504.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude complémentaire sur la recristallisation de l'aluminium de « zone fondue » contenant de faibles additions de cuivre et de magnésium.* Note (*) de Mme **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des publications précédentes, nous avions montré que les éléments d'addition cuivre et magnésium avaient une influence spécifique sur la recristallisation de l'aluminium de très haute pureté ([1]), ([2]), ([3]). Une étude plus approfondie effectuée sur des alliages dont la concentration atomique en élément étranger varie de 0,2 à 380.10^{-6} a permis de compléter ces résultats.

Pour les différents alliages étudiés, les échantillons après avoir subi un recuit d'homogénéisation à 600°C sont laminés à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 97\ \%$ dans un bain d'azote liquide. Après écrouissage, les éprouvettes sont soumises à des recuits isothermes de durée croissante, à des températures fixes comprises entre —38 et 155,5°C; la recristallisation est suivie par micrographie optique et par variation de la résistivité électrique déterminée à 20,4°K.

Suivant la teneur en élément d'addition, les nouveaux cristaux croissent selon l'un ou l'autre des deux processus de croissance précédemment définis ([2]). La figure 1 donne un exemple des variations de la vitesse de croissance à 132°C. Pour des teneurs en élément étranger inférieures à une certaine concentration critique C_0, la recristallisation n'est pas affectée et la croissance de tous les cristaux a lieu suivant le type I observé dans l'aluminium purifié par « zone fondue ». De nouveaux essais ont permis de préciser cette concentration critique qui est plus élevée dans les alliages contenant du magnésium (C_0 atomique : 20.10^{-6}) que dans ceux contenant du cuivre (C_0 atomique : 2.10^{-6}). Dans le domaine où les additions ont une influence, la vitesse de croissance (croissance du type II) varie avec la concentration et avec la nature de l'élément d'addition. Pour une concentration atomique en soluté de 50.10^{-6}, cette vitesse est environ 15 fois plus élevée dans les alliages de cuivre que dans les alliages de magnésium; cependant lorsque la teneur en soluté augmente, la vitesse de croissance diminue plus rapidement quand l'élément d'addition est le cuivre. L'énergie d'activation de la croissance est très supérieure à celle observée dans l'aluminium de « zone fondue » et dans les alliages « dilués » (13.100 cal/at-g). D'après les résultats des mesures de vitesse de croissance effectuées à 100, 132 et 155,5°C, cette énergie d'activation est de 33 000 cal/at-g quand l'élément d'addition est le cuivre et 37 000 cal/at-g dans le cas du magnésium. Dans le domaine où la croissance des cristaux est retardée par la présence des atomes étrangers, pour des valeurs croissantes de la concentration, on observe également une diminution de la vitesse de germination,

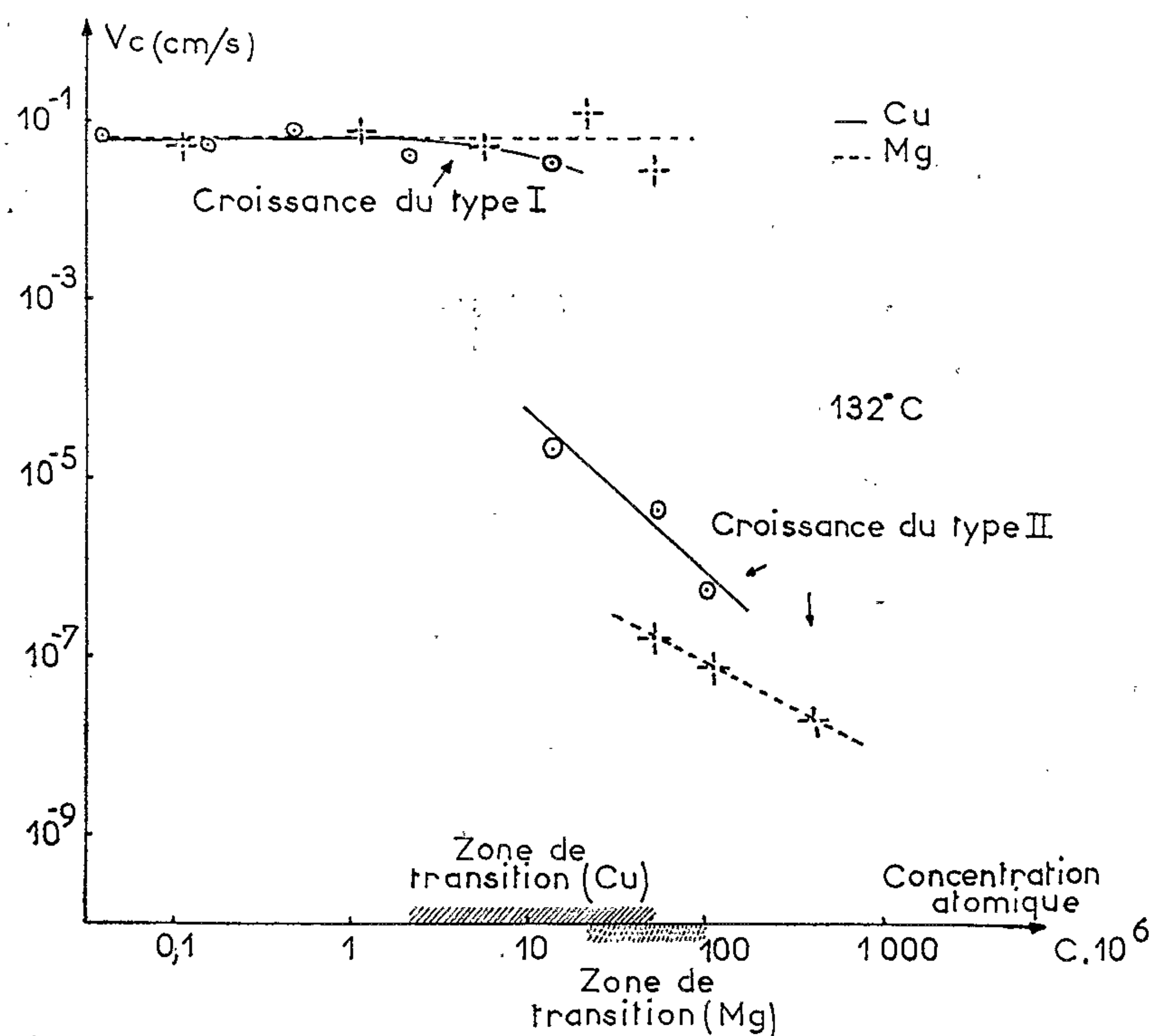


Fig. 1. — Vitesse de croissance des nouveaux cristaux à 132°C. Courbes supérieures : valeurs extrapolées à partir de 14°C; courbes inférieures : valeurs mesurées à 132°C.

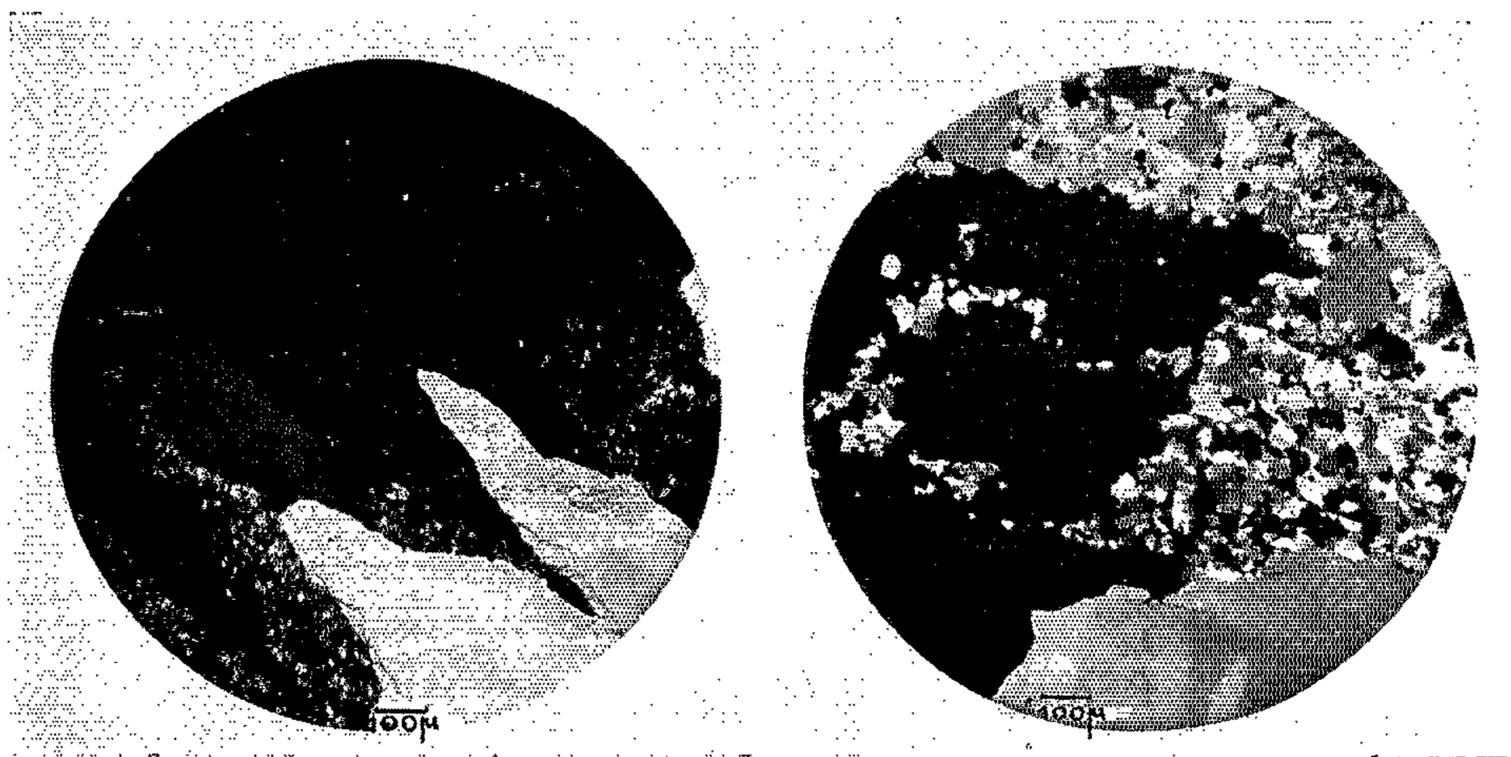


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Aluminium-magnésium, concentration 50.10^{-6}, recuit à 14°C, poli et oxydé anodiquement; puis recuit 8 mn à 155,5°C, désoxydé et réoxydé sans polissage. La partie lisse de la surface des nouveaux cristaux montre l'état d'avancement atteint après le recuit à 14°C.

Fig. 3. — Aluminium-magnésium, concentration atomique 50.10^{-6}, recuit à 14°C, poli et oxydé anodiquement; puis recuit 2 h à 155,5°C, désoxydé et réoxydé sans polissage. Les petits cristaux du type II ont envahi les intervalles laissés par les cristaux du type I après leur croissance rapide au début du recuit à 155,5°C.

mais cette diminution est beaucoup plus lente que celle de la vitesse de croissance.

Pour des concentrations légèrement supérieures à la concentration critique, se situe une zone de transition dont nous avons étudié les caractéristiques sur des alliages de concentration atomique 12.10^{-6} pour le cuivre et 50.10^{-6} pour le magnésium. Dans ces deux alliages, de nouveaux cristaux croissent à 14°C suivant certaines orientations préférentielles (3), avec la même vitesse que dans l'aluminium de « zone fondue » (croissance du type I), mais ils n'envahissent pas toute l'éprouvette. Si un tel échantillon partiellement recristallisé est porté à une température supérieure, les cristaux subissent un accroissement très rapide au début du recuit (*fig.* 2). Si le recuit est prolongé, ces cristaux ne poursuivent pas leur croissance rapide et, dans les régions restées écrouies, apparaissent des cristaux ne présentant pas d'orientations préférentielles bien définies et dont la croissance est du même type que celle observée dans les alliages concentrés (type II). La figure 3 montre un échantillon totalement recristallisé dans de telles conditions.

Nos essais confirment l'existence, suivant la concentration en atome étranger, de deux processus de croissance qui peuvent coexister dans une certaine zone de transition. Les éléments cuivre et magnésium exercent une influence retardatrice dont l'allure générale est similaire, mais dont les caractéristiques sont quantitativement différentes. Les valeurs trouvées pour l'énergie d'activation de la croissance sont d'un ordre de grandeur en bon accord avec l'interprétation théorique qui prévoit des valeurs légèrement supérieures à celles de la diffusion en volume, dans l'aluminium, de l'élément considéré (4). Nous nous proposons d'étendre cette étude à l'influence d'autres éléments d'addition dans l'aluminium.

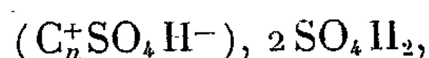
(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 265.
(2) C. FROIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 251, 1961, p. 2344.
(3) C. FROIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1465.
(4) K. LÜCKE et K. DETERT, *Acta Metallurgica*, 5, 1957, p. 628.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage chimique de graphite en présence de carbone non-graphité.* Note (*) de Mme **Paulette Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

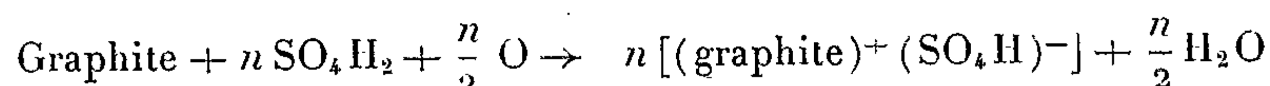
On sait que le graphite donne par simple agitation à froid dans l'acide sulfurique concentré, en présence d'une petite quantité d'oxydant, un produit solide de couleur bleue, qui est un composé d'insertion de formule générale



$$(C_n^+ SO_4H^-),\ 2\,SO_4H_2,$$

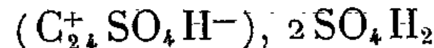
auquel on a donné le nom de sulfate acide de graphite. Cette réaction a été étudiée par de nombreux chercheurs (1) à (5).

Mme Platzer (4) décrit cette réaction par l'équation



$$\text{Graphite} + n\,SO_4H_2 + \frac{n}{2}\,O \rightarrow\ n\,[(\text{graphite})^+ (SO_4H)^-] + \frac{n}{2}\,H_2O$$

et la formule de ce composé déduite des études aux rayons X de Rudorff et Hoffmann (3) serait



$$(C_{24}^+ SO_4H^-),\ 2\,SO_4H_2$$

On peut doser le sulfate acide de graphite de deux façons :

1° En évaluant la quantité d'oxydant utilisée pour sa formation, mais cette réaction est peu précise (4).

2° En réduisant ce composé par le sel de Mohr. Le nombre de milliéquivalents de réducteur est égal au nombre d'ions H^-SO_4 fixés dans le graphite et permet de calculer le rapport (C/H_2SO_4); *pour un sulfate acide de graphite pur et préparé à partir de 1 g de graphite, le nombre de milliéquivalents de réducteur sera de* 3,47.

Mme N. Platzer (4) a montré que les carbones « graphitables » *par le seul effet de la température* présentaient à chaque étape de leur évolution, la propriété de former des composés d'insertion définis dont le dosage de la concentration en H^-SO_4 est reproductible et permet le calcul du rapport C/H^-SO_4; celui-ci diminue progressivement avec l'avancement de la graphitation, tendant vers 24. Par contre, les carbones « non graphitables » *par le seul effet de la température ne donnent aucun composé d'insertion, même s'ils sont chauffés jusqu'à* 2 400°C. Le coke de saccharose appartient à cette classe de carbone.

Nous nous somme proposé d'utiliser cette réaction pour le dosage chimique du graphite, mélangé à du coke de saccharose. Dans ce but, nous avons étudié, en faisant varier les proportions de réactifs et les conditions de réaction, la formule des composés d'insertion, préparés à partir d'un très grand nombre d'échantillons de graphites naturels et artificiels de différents degrés de pureté chimique.

TABLEAU I.

Dosage des sulfates acides de différents graphites en poudre.

Origine du graphite.	Milliéquivalents de H_2SO_4 par gramme de graphite.	Indice de Franklin ([6]) mesuré aux rayons X.	Taux de cendres (%).
Graphite obtenu par pyrolyse d'un hydrocarbure	3,42 à 3,5	0,10 à 0,16	-
Sublimation du carbone et condensation à 2 200°C................	3,39 à 3,48	0,25 à 0,64	-
Paillettes extraites du fer saturé en C.	3,46-3,47	0,80	-
Graphite de Madagascar non purifié et non recuit...................	2,99-3,1-3,04-3-3,08 (*)	-	0,31
Graphite de Madagascar après purification et recuit à 2 500°C (**)...	3,5	-	1.10^{-4}
Graphite de Ceylan non purifié.....	2,64 (*)	-	2,27
Graphite de Ceylan purifié.........	3,41-3,42	-	

(*) Ces faibles valeurs ne peuvent s'expliquer par la seule présence des impuretés.
(**) Produit de référence.

Les quantités de réducteur n'influent pas sur le résultat ([4]); nous avons examiné l'influence de la quantité d'oxydant et de la durée d'oxydation sur le résultat du dosage du graphite bleu.

TABLEAU II.

Effet de la quantité d'oxydant sur le dosage du sulfate acide de graphite.

Prise d'essai (500 mg).	Quantité d'oxydant en milligrammes de $K_2Cr_2O_7$.	Milliéquivalents de H_2SO_4 fixés sur 1 g de graphite.
Graphite de Madagascar O.M.H. purifié et recuit à 2 500°C................................	100	3,17-3,22-3,17
	200	3,54-3,5-3,51-3,55
	300	3,56-3,41
	400	3,55-3,48
	700	3,48-3,52-3,49-3,49
Graphite de pyrolyse (décomposition du benzène sur une barre de graphite maintenu par effet Joule à 2 400°C...........................	250	3,2
	300	3,18-3,2
	400	3,34
	500	3,45
	600	3,5

Le tableau II montre que la quantité de H_2SO_4 fixé dans le composé ne varie plus au-delà d'une certaine concentration en oxydant. Cependant, on observe que la concentration minimale d'oxydant nécessaire à la réaction complète est nettement plus grande dans le cas du graphite de pyrolyse, sans que ce résultat puisse être expliqué actuellement.

Les résultats des dosages réunis dans le tableau III montrent que la réaction est déjà quantitative en 15 mn.

D'après Croft ([7]) et Platzer ([8]), il se produirait, lors de la formation du sulfate acide de graphite, une faible insertion d'ions Cr_2O_3 qui ne seraient

pas éliminés lors du lavage à l'eau du composé bleu. Nous avons vérifié ce fait dans nos produits et enregistré (après incinération et dosage dans les cendres) la présence respective de 0,96 et de 1 % de Cr dans les cendres d'un graphite naturel et d'un graphite de pyrolyse ainsi traité. Par ailleurs, l'oxydation du graphite en milieu sulfurique par HNO_3 nous a donné, pour 1 g de prise d'essai, des nombres de 3,24 (avec 3 % en volume d'oxydant) et 3,51 (avec 6 % d'oxydant) qui concordent avec ceux obtenus avec $K_2Cr_2O_7$.

TABLEAU III.

Effet du temps d'oxydation sur le dosage du sulfate de graphite.

Graphite de Madagascar recuit et purifié. Prise d'essai 500 mg.

Temps.	100 mg.	165 mg.	200 mg. Quantité d'oxydant.	330 mg.	700 mg.
15 mn	3,17-3,22	-	3,54-3,51-3,5	-	3,49-3,48
30 mn	3,18	-	3,43	-	3,52
1h	3,20	3,55	3,42	3,41	3,60-3,62-3,58

Nous donnerons les deux exemples suivants de dosage du graphite dans les mélanges synthétiques :

1° Dans un mélange contenant 50 % de coke de saccharose et 50 % de graphite naturel non recuit, non purifié (3,1 méquiv de H^-SO_4 au gramme); pour une prise d'essai de 500 mg, nous trouvons 269,5 mg de graphite, soit une erreur de 5,8 %. Un deuxième essai effectué avec 502,8 mg du même mélange nous a donné un résultat de 238,7 mg, soit une erreur de 5 %.

2° Un mélange synthétique contenant 33,37 % de graphite purifié, recuit à 2 400° (3,5 méquiv de H^-SO_4 au gramme) nous a donné, pour une prise d'essai de 1095 mg un résultat de 351,4 mg, soit une erreur de 3,8 %.

L'emploi simultané de cette méthode chimique de dosage du graphite et de la méthode de Mlle Franklin (par diffraction des rayons X) a été particulièrement fructueux pour l'étude de la graphitation du coke de saccharose en présence de fer. *Il nous apparaît que ce dosage chimique du graphite est un élément nouveau et très précis de définition des échantillons de graphite d'origines diverses.*

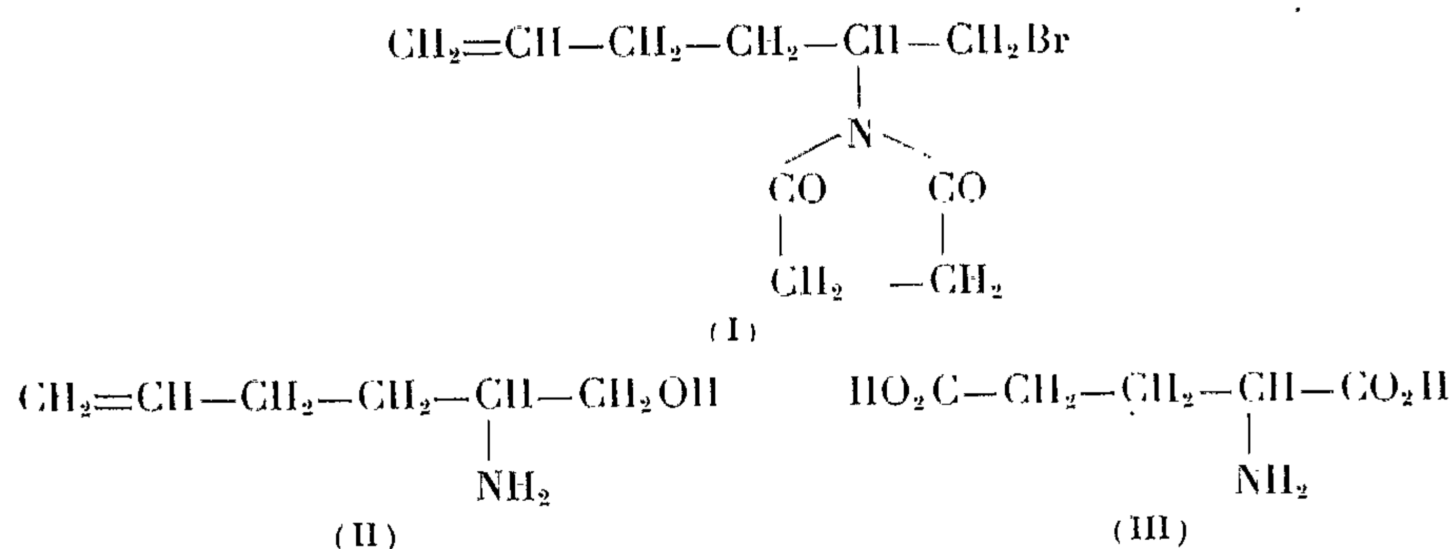
(*) Séance du 20 novembre 1961.
(1) U. HOFMANN et FREUZEL, *Ber.*, 63 B, 1930, p. 1248.
(2) THIELE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 206, 1932, p. 407.
(3) N. RUDORFF et U. HOFMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 1.
(4) N. PLATZER, *Thèse Doctorat*, Paris, 9 juin 1958.
(5) BLACKMANN, *Research applied in Industry*, 13, n° 12, 1960, p. 492-502.
(6) R. E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc. London*, 209 (A), 1951, p. 196.
(7) CROFT, *Austral. J. Chem.*, 9, 1956, p. 201.
(8) N. PLATZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, janvier 1961, p. 177 à 180.

(*Laboratoire de Recherches*, 1, *rue Rouget-de-Lisle. Épinay, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition de la* N-*bromosuccinimide au biallyle conduisant à une synthèse de l'acide glutamique.* Note (*) de MM. **André Guillemonat** et **Gilbert Peiffer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La N-bromosuccinimide se fixe sur une des doubles liaisons du biallyle (hexadiène-1.5). L'hydrolyse du produit ainsi obtenu fournit l'amino-2 hexène-5 ol-1 dont l'oxydation permanganique conduit à l'acide glutamique.

Divers auteurs [1], [2], [3] ont étudié l'action de la N-bromosuccinimide sur l'hexadiène-1.5. Tous indiquent comme produits de la réaction le bromo-1 hexadiène-2.5 et le bromo-3 hexadiène-1.5. Nous avons retrouvé ces résultats mais constaté qu'il se formait aussi, dans les conditions expérimentales précisées ci-dessous, de faibles quantités de dibromo-1.2 hexène-5 et, en proportions importantes (de 20 à 30 % par rapport à la N-bromoimide mise en œuvre), le composé (I) résultant de l'addition de la N-bromoimide sur une des doubles liaisons du diène.



L'action du nitrate d'argent en solution alcoolique conduit au succinimido-2 ène-5 hexanol-1, lequel traité par la potasse alcoolique donne l'amino-2 hexène-5 ol-1 (II). Par oxydation par le permanganate de potassium, en milieu neutre, de l'amino alcool, ou plus simplement du composé (I), on aboutit à l'acide glutamique (III) dont ceci constitue une nouvelle synthèse qui établit la structure du composé (I).

L'addition de N-bromoimides aux carbures éthyléniques n'a guère été signalée jusqu'ici que par Ziegler [4] et J. C. Traynard [5] et uniquement avec le cyclohexène et la N-bromophtalimide. Nous avons constaté qu'avec le biallyle, la N-bromophtalimide conduisait aux mêmes résultats que la N-bromosuccinimide. Nous cherchons à étendre cette réaction à d'autres carbures, car elle nous paraît pouvoir être une voie simple pour les synthèses des α-aminoalcools et des α-aminoacides.

Partie expérimentale. — *Action de la* N-*bromosuccinimide sur le biallyle.* — Les conditions expérimentales sont celles décrites par Karrer

et Ringli [1]. Une fois la réaction terminée on extrait la masse réactionnelle avec du tétrachlorure de carbone à chaud. Par distillation on élimine le solvant, le biallyle en excès et sous pression réduite le bromo-1 hexadiène-2.5 et le dibromo-1.2 hexène-5. Le résidu de la distillation est extrait à l'essence B qui dissout le dibromo-1.6 hexadiène-2.4. On extrait ensuite à l'acétone le succinimido-2 bromo-1 hexène-5. Après recristallisation dans l'acétone l'analyse élémentaire donne : N, 5,22 %; Br, 30 %. Théorie : 5,39 et 30,7 pour $C_{10}H_{14}O_2NBr$. Le produit fixe 60,2 g de brome pour 100 g. Théorie : 61,5.

Amino-2 hexène-5 ol-1. — Le succinimido-2 bromo-1 hexène-5 est traité par une solution N/2 de nitrate d'argent dans l'alcool, après élimination du bromure d'argent on traite par la potasse alcoolique N/2 et chauffe 3 h à reflux. Après filtration du succinate de potassium formé, on étend d'eau, extrait à l'éther et distille. L'amino-2 hexène-5 ol-1 présente les constantes physiques suivantes : $É_{1,5}$ 80-81°C; n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 0,912; R. M. calculée 34,4. Théorie : 34,5.

L'analyse élémentaire donne : N 11,5 %. Théorie : 12,17 pour $C_6H_{13}ON$.

Passage à l'acide glutamique. — On oxyde 10 g de succinimido-2 hexène-5 ol-1 dissous dans 250 ml d'acétone par 12 g de permanganate de potassium dissous dans 2 l d'acétone qu'on ajoute par petites portions, en faisant tiédir. Après les traitements habituels et acidification à l'acide chlorhydrique on obtient, non sans quelques difficultés, l'acide glutamique. Ce dernier est caractérisé par sa teneur en azote : 9,31 % (théorie : 9,52) et surtout par son spectre infrarouge que nous avons confronté avec celui d'un échantillon authentique d'acide glutamique.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) KARRER et RINGLI, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 869.
(2) KARRER et RINGLI, *Ibid.*, 30, 1947, p. 1721.
(3) BATEMAN, CUNNEEN et KOCH, *Nature*, 164, 1949, p. 242.
(4) ZIEGLER, *Ann. Chem.*, 80, 1942, p. 551.
(5) J.-C. TRAYNARD, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 63.

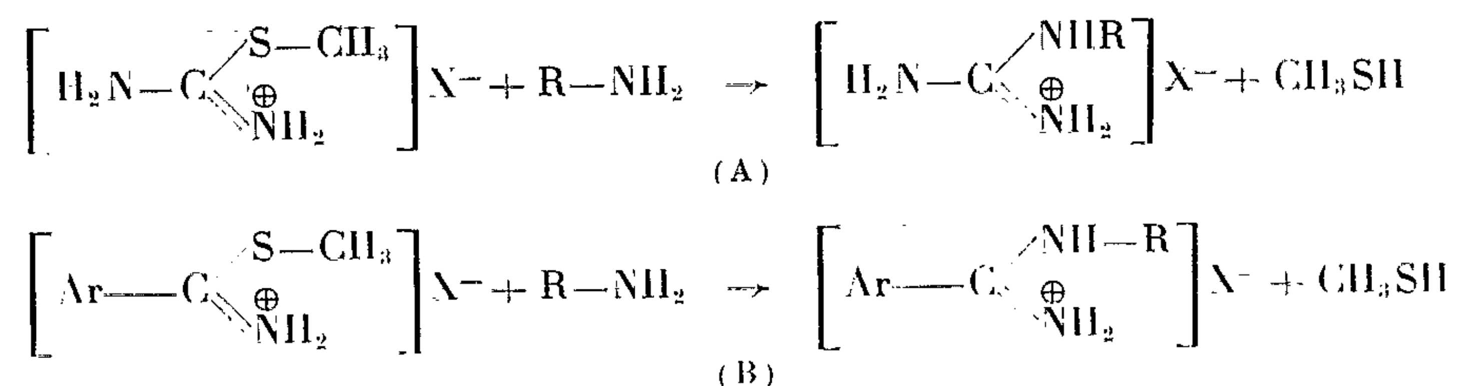
(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'ammoniac et des amines sur les sels d'iminothioesters. Nouvel accès aux amidines.* Note de MM. **Pierre Reynaud, Robert C. Moreau** et **Nguyen Hong Thu**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'ammoniac et les différentes classes d'amines réagissent en fonction de leur pk_B. Les amines aromatiques conduisent aux amidines; les amines primaires aliphatiques et l'ammoniac fournissent un mélange d'amidine et de nitrile; la diéthylamine donne essentiellement le nitrile correspondant.

Dans une précédente Note [1], nous avons décrit la préparation de sels d'iminothioesters par fixation directe d'halogénures d'alcoyles sur des thioamides aromatiques. Nous exposons ici les résultats relatifs à l'action de l'ammoniac et des amines sur ces composés.

Étant donnée leur analogie de structure avec les sels d'isothiuronium, lesquels réagissent avec les amines pour donner des guanidines selon (A) [2], il est logique d'imaginer que, dans les mêmes conditions, ils puissent conduire à des amidines selon (B) :



C'est effectivement la réaction que nous avons observée, et qui offre une nouvelle voie d'accès aux amidines. Les modalités en varient cependant, selon le pK_B de l'amine opposée au sel d'iminothioester. Elle est, par contre, indépendante de l'anion de ce sel, ainsi que nous l'avons pu constater par utilisation de sulfo-, bromo-, ou iodométhylates de thioamides.

Pour cette étude, nous avons choisi quatre amines types, de basicités croissantes. Les résultats sont résumés par le tableau ci-joint.

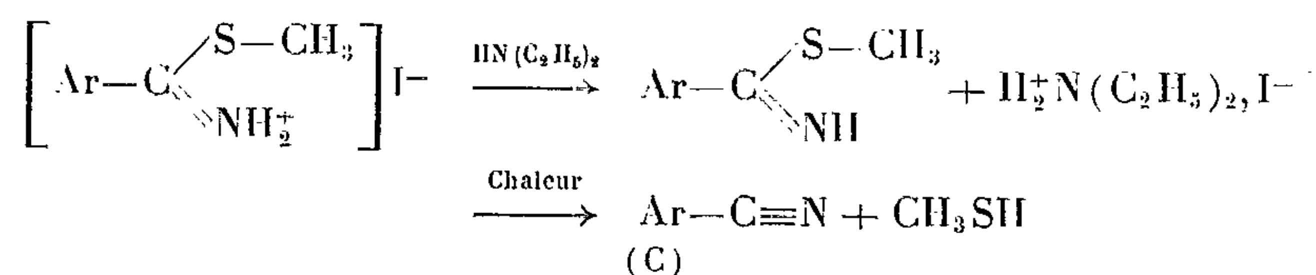
La réaction se développe déjà sensiblement à froid, ainsi que l'objective un dégagement de thiol. Cependant, par souci d'unification, toutes les réactions ont été conduites dans les mêmes conditions : chauffage à reflux pendant 4 h des deux réactifs en proportions équimoléculaires en solution dans de l'alcool absolu.

Avec l'aniline, la réaction se développe exclusivement selon (B).

Avec l'ammoniac et la butylamine, la même réaction est observée, mais parallèlement apparaît la production de nitrile correspondant.

Avec la diéthylamine, plus fortement basique, ce second processus devient quasi exclusif.

Nous pensons que cette évolution différente de la réaction peut être rapportée à la basicité plus accusée de l'ammoniac et des amines aliphatiques, suffisante pour déplacer de son sel l'iminothioester base, que la chaleur décompose en nitrile et thiol selon (C) :



Iodométhylate de	Aniline (K = 4,6.10⁻¹⁰). Amidine N-phényl Rdt %.	Nitrile Rdt %.	Ammoniac (K = 1,80.10⁻⁵). Amidine primaire Rdt %.	Nitrile Rdt %.	Butylamine (K = 4,4.10⁻⁴). Amidine N-butyl Rdt %.	Nitrile Rdt %.	Diéthylamine (K = 1,26.10⁻³). Amidine N-diéthyl Rdt %.	Nitrile Rdt %.
Thiobenzamide....	92	Nul	54	18	80	19	Nul	94
p-méthyl-thiobenzamide...	87	»	57	18	85	15	»	87
p-méthoxy-thiobenzamide...	96	»	28	20	70	28	»	99
p-chloro-thiobenzamide...	84	»	57	30	56	33	»	94

Relativement peu marqué avec l'ammoniac et la butylamine, un tel déplacement devient prépondérant avec une amine secondaire.

Après avoir mis en évidence la formation du thiol, l'isolement des divers produits de ces réactions est fort simple : la solution alcoolique réactionnelle est privée de solvant par évaporation; le résidu, épuisé par l'éther, qui extrait les produits neutres, laisse le sel d'amidine, qui est purifié de la façon habituelle.

Les amidines décrites ici sont déjà mentionnées par la littérature sauf les N-butylamidines. Celles-ci sont des bases huileuses distillables sous pression réduite sans décomposition. Leurs sels : halogénures, picrates, benzènesulfonates, sont bien cristallisés. Leurs analyses et leurs constantes seront publiées dans une autre revue.

Cette méthode conduit donc aux amidines primaires et aux amidines monoalcoylées ou arylsubstituées. Elle permet un passage des thioamides aux amidines dans des conditions plus faciles et plus douces que les deux méthodes de Bernthsen (³).

(¹) P. REYNAUD, R. C. MOREAU et NGUYEN HONG THU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1968.
(²) HOUBEN WEYL, *Methoden der organischen chemie* (4ᵉ éd.), 8, p. 183.
(³) A. BERNTHSEN, *Ann., Chem.*, 184, 1870, p. 321.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation d'alcools primaires δ-éthyléniques par l'acide phosphorique.* Note de MM. **Olivier Riobé** et **Valentin Hérault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcools primaires δ-éthyléniques sont préparés par réduction d'esters méthyliques des acides δ-éthyléniques, à l'aide de l'hydrure de lithium-aluminium. En présence d'acide phosphorique, ces alcools s'isomérisent principalement en dérivés du tétrahydropyranne.

Nous avons déjà préparé ([1]) quelques alcools δ-éthyléniques par action du trioxyméthylène sur les magnésiens d'halogénures γ-éthyléniques. Ayant à notre disposition quelques acides δ-éthyléniques dont nous avons étudié la cyclisation ([2]), nous avions pensé les transformer en alcools primaires δ-éthyléniques par réduction à l'aide de l'hydrure de lithium-aluminium. Dans un travail récent ([3]), Minoru Kita a décrit la réduction directe des acides par cet hydrure mixte. Nous avons alors appliqué la réduction aux esters méthyliques de ces acides.

L'action du sulfate diméthylique sur les acides δ-éthyléniques dilués dans une lessive de potasse, donne les esters avec un rendement de 80 %.



$$R{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_3{-}COOCH_3.$$

R.		Formule brute.	É (°C).	n_D^{18}.	d_4^{18}.
H......	Hexène-5 oate de méthyle	$C_7H_{12}O_2$	150_{760}	1,4224	0,911
CH_3....	Heptène-5 oate de méthyle	$C_8H_{14}O_2$	69_{17}	1,4306	0,907
C_2H_5...	Octène-5 oate de méthyle	$C_9H_{16}O_2$	$81\text{-}83_{16}$	1,4332	0,898

Certains de ces esters sont mentionnés dans la littérature chimique, mais toutes leurs constantes ne sont pas indiquées.

La réduction de l'ester méthylique (1 mol) par l'hydrure de lithium-aluminium (1 mol) en milieu éthéré, permet d'obtenir les alcools primaires δ-éthyléniques. Les rendements sont quantitatifs.

La réduction par Li AlH_4 n'affectant pas la stéréochimie, l'heptène-5 ol-1 et l'octène-5 ol-1 sont sous forme trans, comme les acides.



$$(\text{trans})\ R{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_3{-}CH_2OH.$$

R.		Formule brute.	$É_{16}$ (°C)	n_D^{15}.	d_4^{15}.
H.........	Hexène-5 ol-1	$C_6H_{12}O$	66-67	1,4365	0,849
CH_3.......	Heptène-5 ol-1	$C_7H_{14}O$	80-82	1,4440	0,857
C_2H_5......	Octène-5 ol-1	$C_8H_{16}O$	93-95	1,4465	0,854

Les constantes sont en bon accord avec celles données dans de nombreux travaux de synthèse de ces alcools. Certains écarts relevés cependant dans la valeur des indices de réfraction, pourraient s'expliquer par la présence d'isomères cis provenant de la méthode employée.

En chauffant doucement les alcools δ-éthyléniques avec leur poids d'acide phosphorique à 85 %, et en distillant sous pression ordinaire, on obtient, après plusieurs rectifications sur sodium, un produit liquide, qui est un mélange d'hétérocycles. Ce phénomène avait déjà été constaté lors de l'isomérisation acide des alcools γ-éthyléniques (4). La possibilité d'obtenir principalement des oxacycloheptanes ne semble pas pouvoir être retenue, car le premier terme, l'oxépane ($É_{740}$ 119-120°), possède un point d'ébullition bien supérieur à celui que nous avons constaté dans la cyclisation de l'hexène-5 ol-1 ($É_{760}$ 104-105°). Par comparaison avec les résultats de nombreux travaux antérieurs, nous pouvons cependant conclure à la présence importante de cycles tétrahydropyranniques, car les constantes, et en particulier les points d'ébullition, sont très proches des valeurs indiquées dans la littérature (5).

	$É_{760}$ (°C).	d_4^{15}.	n_D^{15}.
Isomérisation de l'hexène-5 ol-1	104-105	0,858	1,4125
Méthyl-2 tétrahydropyranne	103	0,864	1,4215
Isomérisation de l'heptène-5 ol-1	129-130	0,859	1,4267
Éthyl-2 tétrahydropyranne	129	0,864	1,4273
Isomérisation de l'octène-5 ol-1	153	0,851	1,4369
Propyl-2 tétrahydropyranne	153	0,860	1,4311

L'ouverture du produit de cyclisation de l'hexène-5 ol-1 par l'acide bromhydrique conduit à un dibromure dont les constantes ($É_{10}$ 94-95°; n_D^{12} 1,5060; d_4^{12} 1,580) se rapprochent de celles du dibromo-1.5 hexane.

Une étude plus poussée de la nature des produits d'isomérisation sera faite par la chromatographie en phase vapeur.

(1) Riobé et Cottin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1783.
(2) Riobé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1016.
(3) *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 436.
(4) O. Riobé, *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 593.
(5) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 333.

(*Laboratoire de Chimie organique, Université Catholique de l'Ouest*, B. P. 201, *Angers*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, des acides benzoïques nitrés.* Note de MM. **Michel Le Guyader** et **Daniel Peltier**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction électrochimique du groupement —NO_2 des dérivés nitrés du benzène peut conduire, selon les conditions expérimentales, à divers stades d'hydrogénation ([1]) dont les plus importants sont les fonctions hydroxylamine et amine. En milieu sulfurique (solutions $\geq$ N) l'hydroxylamine subit la transposition classique de Gatterman, et donne lieu à la formation d'un aminophénol, dans lequel le groupement —OH se fixe en position para du groupement —NH_2 ([2]), lorsque cette position est libre.

Tous les essais antérieurs de préparation de ces aminophénols, par voie électrochimique, ont été effectués, à notre connaissance, à intensité constante. Les rendements sont alors très médiocres ([3]), car il est difficile de contrôler le passage par l'hydroxylamine.

Par contre, en opérant avec une cathode à potentiel contrôlé, grâce à un choix convenable de ce potentiel et de l'électrolyte support, il est possible de régler la réaction de réduction, et d'obtenir les produits cherchés avec d'excellents rendements, supérieurs, dans tous les cas, à 80 %. Les pertes proviennent essentiellement de la difficulté d'isoler les produits obtenus.

Nous avons utilisé une cathode de mercure, maintenue, à l'aide d'un potentiostat, à un potentiel fixé à l'avance, et mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (E. C. S.).

1° La réduction de l'acide *m*-nitrobenzoïque peut conduire :

a. Soit à l'acide *m*-hydroxylaminobenzoïque. L'électrolyte support est de l'acide sulfurique normal à 15 % d'éthanol; la température est maintenue au-dessous de 15°C; le potentiel de l'électrode de mercure par rapport à l'électrode de référence (E. C. S.) est maintenu à — 150 mV. L'acide *m*-hydroxylaminobenzoïque obtenu, inconnu jusqu'ici, fond à 155°, avec décomposition. Ce composé étant instable et difficile à conserver, nous l'avons caractérisé par son produit de condensation avec l'aldéhyde benzoïque. Cette condensation peut d'ailleurs être effectuée directement dansla cellule même. L'acide benzilidène *m*-hydroxylaminobenzoïque obtenu fond à 209-211° au tube de Thiele ([4]).

b. Soit à l'acide *m*-aminobenzoïque (F 174°), en poursuivant la réduction de l'hydroxylamine à un potentiel cathodique de — 750 mV (E. C. S.).

c. Soit à l'acide amino-3 hydroxy-6 benzoïque, F 280° ([3]) [H_2SO_4 2 N, 95°; E (E. C. S.) — 200 mV].

2° La réduction de l'acide *p*-nitrobenzoïque peut conduire :

a. Soit à l'hydroxylamine correspondante, jusqu'à présent non isolée, et qui fond, avec décomposition, à 180-182° [solution de H_2SO_4 à 40 % d'éthanol; température < 25°; E (E. C. S.) — 200 mV]. Ce composé est particulièrement instable; condensé avec l'aldéhyde benzoïque, il conduit à l'acide benzilidène *p*-hydroxylaminobenzoïque (F 225° au tube de Thiele) [4].

b. Soit à l'acide *p*-aminobenzoïque (F 187°), en abaissant la tension cathodique jusqu'à — 750 mV (E. C. S.).

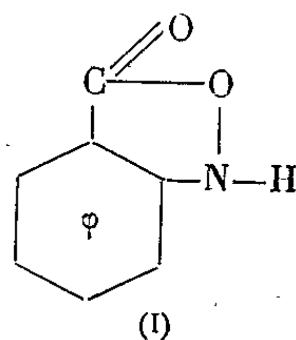
3° La réduction de l'acide *o*-nitrobenzoïque peut conduire :

a. Soit à l'hydroxylamine correspondante F 142°,5 [5] [mélange HCl/KCl de pH 1, en milieu éthanol à 30 %; température < 20°; E (E. C. S.) — 300 mV]. Ce composé ne se condense pas avec l'aldéhyde benzoïque, mais se transforme en acide *o*, *o'*-azoxybenzoïque (F 253°), par traitement à chaud avec l'acide acétique cristallisable [5].

b. Soit à l'acide anthranilique, en poursuivant la réduction de l'hydroxylamine à 20° et — 900 mV (E. C. S.).

c. Soit à l'acide amino-2 hydroxy-5 benzoïque (F 248°) [H_2SO_4 à 50 % en poids; 100°; E (E. C. S.) — 100 mV].

d. En outre, l'acide *o*-hydroxylaminobenzoïque peut donner lieu à une déshydratation interne, qui conduit au produit bicyclique (I), du type isooxazole, F 112° [5] (H_2SO_4 2 N; 60°; E(E. C. S.) — 250 mV).



(I)

En poursuivant l'électrolyse à — 900 mV, on aboutit comme précédemment, à l'acide anthranilique.

(1) HABER, *Z. Elektrochem.* 4, 1898, p. 506.
(2) NOYES et DORRANCE, *Ber.* 28, 1895, p. 2349.
(3) DEY, MALLER et PAI, *J. Sc. Ind. Res. India*, 9 B, n° 3, 1950, p. 55.
(4) GOLDSCHMIDT et LARSEN, *Z. Phys. Chem.*, 71, 1910, p. 437 à 448.
(5) BAMBERGER, *Ber*, 42, 1909, p. 2306 à 2317.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la structure cristalline du parabromophényl-N-succinimide.* Note (*) de Mme **Jacqueline Barassin**, MM. **Georges Tsoucaris** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination, par diffraction des rayons X, de la structure de la molécule de parabromophényl-N-succinimide (*fig.* 1) permet d'aborder deux problèmes concernant sa configuration spatiale.

1. *Configuration spatiale du groupement imidique.* — Les trois liaisons issues de l'atome d'azote peuvent être disposées de deux manières :

a. Soit suivant les arêtes d'une pyramide régulière faisant entre elles un angle de 109°,28′. Cette configuration se rencontre dans les molécules d'ammoniac, d'amines aliphatiques et même d'aniline [1]. Pour cette configuration, la conjugaison de l'orbitale occupée par la paire libre de l'atome d'azote (hybridé sp^3) avec les liaisons $2p\pi$ des groupements carbonyle doit être particulièrement faible.

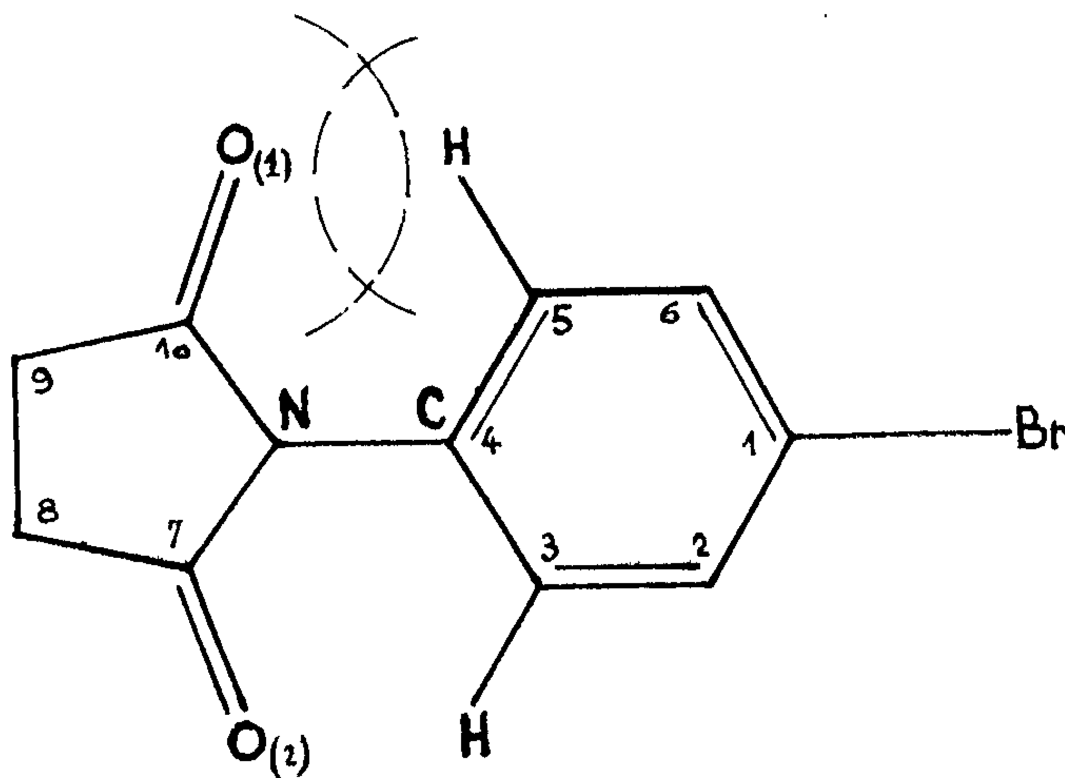


Fig. 1. — Les cercles représentent les sections par le plan de la figure des sphères de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène [R (O) = 1,4 Å; R (H) = 1,2 Å [2]]. L'encombrement stérique dans le groupement imidique $(CO)_2$ N-phényle, supposé plan, est mesuré par le diamètre de la zone commune à ces sphères : 0,7 Å.

b. Soit suivant trois directions coplanaires faisant entre elles un angle de 120°. Dans ce cas, la paire libre de l'atome d'azote occupant une orbitale $2\,(p_z)^2$ pure, sa conjugaison avec les liaisons $2p\pi$ des groupements carbonyle adjacents doit être considérablement plus forte, mais il faut *fournir* de l'énergie (environ 6 kcal/mole) pour rendre coplanaire le système des trois liaisons issues de l'atome d'azote.

2. *Valeur de l'angle dièdre entre les plans du groupement imidique* $(CO)_2N$- *et du groupement phényle.* — Si cet angle est nul, la conjugaison entre l'orbitale occupée par la paire libre de l'atome d'azote et le sextet aromatique π du radical phényle est maximale; mais, parallèlement, la coplanéité s'accompagne d'un encombrement stérique assez important (*fig.* 1). Si cet angle est droit la conjugaison disparaît, en même temps d'ailleurs que l'encombrement stérique.

Une étude par les moments électriques de divers dérivés substitués du phényl-N-succinimide et du phényl-N-phtalimide ([3]) avait suggéré que le système des trois liaisons issues de l'atome d'azote est plan dans ces molécules.

La valeur de l'angle dièdre entre les plans des groupements imidique et phényle est plus difficile à préciser par l'étude des moments électriques. De nouvelles recherches pour élucider ce problème sont actuellement en cours ([4]).

Dans cette Note, nous communiquons les résultats cristallographiques préliminaires, ainsi que les coordonnées approximatives x, y et z des atomes de la molécule de parabromophényl-N-succinimide.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique. Les paramètres de la maille ont été mesurés sur les diagrammes de Weissenberg des strates $hk0$ et $h0l$, et sur les diagrammes de cristal oscillant autour des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. On a obtenu les résultats suivants :

$$a = 19,74 \pm 0,04 \text{ Å}; \qquad b = 7,83 \pm 0,03 \text{ Å}; \qquad c = 6,44 \pm 0,03 \text{ Å}.$$

Le groupe de recouvrement, déterminé à partir des extinctions systématiques, est $P2_12_12_1$. La valeur de la densité mesurée ($D_m = 1,71$) est en accord avec celle calculée en supposant que la maille contient 4 molécules ($D_x = 1,68$).

Les projections du diagramme de Patterson, suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$, ont permis la détermination des coordonnées des atomes de brome. L'application de la méthode de l'atome lourd a donné l'emplacement approximatif de la molécule.

Les coordonnées x et y ont été affinées directement par la méthode des moindres carrés appliquée aux réflexions $hk0$. Les coordonnées z ont été obtenues par un procédé similaire ([5]). Les calculs ont été effectués sur la calculatrice CAB 500 ([6]).

Les coordonnées sont données dans le tableau I.

De ces résultats nous avons déduit, d'une part la valeur de l'angle entre la liaison N—C_4 et sa projection sur le plan du groupement succinimide : environ 15° (la valeur de cet angle serait de 55° si les trois liaisons issues de l'atome d'azote faisaient entre elles un angle de 109,5°); d'autre part, la valeur de l'angle dièdre entre les plans des groupements phényle et succinimide : 60°.

TABLEAU I.

	x.	y.	z.
Br	0,451	0,112	0,510
O_1	0,783	0,078	0,306
O_2	0,685	0,421	−0,153
N	0,722	0,242	0,111
C_1	0,538	0,147	0,387
C_2	0,588	0,246	0,492
C_3	0,652	0,268	0,391
C_4	0,657	0,209	0,228
C_5	0,609	0,140	0,083
C_6	0,542	0,107	0,153
C_7	0,726	0,328	−0,084
C_8	0,801	0,292	−0,198
C_9	0,835	0,208	0,038
C_{10}	0,782	0,169	0,147

On constatera que l'effet de conjugaison au sein du groupement imidique $(CO)_2N$— rend les trois liaisons issues de l'atome d'azote presque coplanaires.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) M. ARONEY et R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2161.

(2) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 2e éd., 1948, p. 189.

(3) A. ARCORIA, H. LUMBROSO et R. PASSERINI, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 754.

(4) H. LUMBROSO et Mme J. BARASSIN, Recherches en cours.

(5) G. TSOUCARIS, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 84, 1961, p. 30.

(6) C. RÉRAT, *Bull. Soc. franç. Minér.* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne;
Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Bellevue, Seine.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Caractère discontinu du processus élémentaire de la graphitation d'un carbone.* Note (*) de MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Mering**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de l'oxydation par voie humide des carbones plus ou moins graphités met en évidence l'existence de trois espèces de couches atomiques carbonées et permet de les doser.

Les particules d'un carbone non graphité sont des empilements de couches atomiques planes et l'on admet généralement que la structure de ces couches est identique à celles qui s'unissent, de façon ordonnée, dans un cristal de graphite. Ces empilements sont dits *turbostratiques* : les plans de couches sont parallèles, mais les couches sont tournées dans leur plan, l'une par rapport à l'autre ([1]), ([2]). La graphitation se manifeste par un réarrangement des couches qui s'ordonnent entre elles, de façon à créer finalement un ordre cristallin tridimensionnel ([3]), ([4]). Corrélativement à cette cristallisation, on observe une croissance du diamètre *apparent* des couches.

Dans ce schéma, la structure interne des couches carbonées a été supposée *invariante.*

A la suite de travaux récents ([5]), ([6]), une autre hypothèse a conduit à reviser cette conception. Dans ce nouveau concept, le mécanisme de la graphitation semble avoir pour origine la transformation de l'état de chaque couche élémentaire. Cette transformation est soudaine, de sorte que les particules d'un carbone partiellement graphité sont formées de couches de deux espèces empilées au hasard. Seules, les couches « graphitées » (transformées) peuvent s'ordonner entre elles.

Enfin, plus récemment encore, il a fallu compléter ce schéma en envisageant l'existence d'une transformation intermédiaire, liée au changement des propriétés magnétiques ([7]). Il a donc fallu admettre qu'un carbone partiellement graphité est formé de couches élémentaires de trois espèces : C_1, C_2 et C_3 (numérotées dans l'ordre de leur apparition). La nature de chaque transformation semble résider dans la disparition de certains défauts; en particulier, la transformation $C_1 \rightarrow C_2$ élimine des distorsions à faible échelle ([8]).

Cette nouvelle hypothèse a jusqu'ici été suggérée plutôt que démontrée. La présente Note apporte une preuve expérimentale directe à cette nouvelle conception.

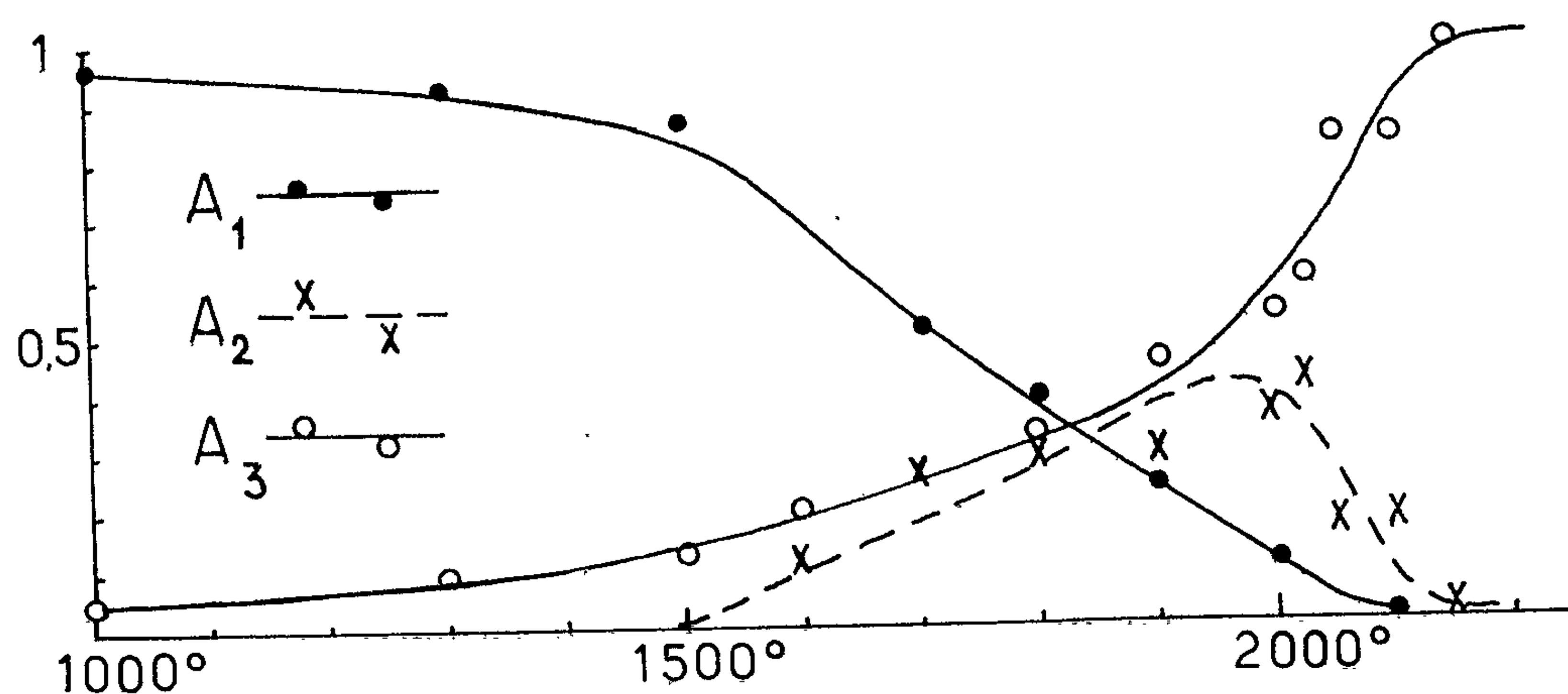
Oxydation des carbones en milieu liquide. — Simon ([9]) a montré qu'un mélange de H_2SO_4 et $Ag_2Cr_2O_7$ à 100° C oxyde quantitativement le graphite en CO_2. Balfour, Blayden, Carter et Riley ([10]) ont étudié l'effet de divers bains oxydants sur les houilles et les cokes traités à haute température et ont constaté que la présence des éléments graphités déterminaient la

vitesse d'oxydation. Plus récemment Mme Platzer [11], utilisant le réactif de Simon, a observé des réactions partielles sur des carbones incomplètement graphités.

Dans la présente Note, nous exposons les résultats d'une étude cinétique de la réaction de Simon, la cinétique étant ici un moyen d'analyse des constituants structuraux d'un carbone. Cette méthode s'inspire de celle que Osthaus [12] a utilisée pour distinguer l'aluminium hexacoordiné de l'aluminium tétracoordiné dans les argiles.

Notre travail a été appliqué à une série d'échantillons provenant d'un coke de brai et préparés en soumettant ce coke à des traitements thermiques échelonnés entre 1 000° C et 2 650° C. Cette série offre l'avantage d'avoir été caractérisée par diverses méthodes physiques [13].

Mode de progression de la réaction. — Lorsqu'on arrête l'oxydation d'un graphite au bout d'un temps relativement court, on peut isoler le résidu et l'examiner par diffraction des rayons X. On constate que le seul changement structural apporté par la réaction est une diminution, en même temps qu'une plus forte fluctuation, des épaisseurs des cristallites. Par contre, la structure et le diamètre apparent des couches restent inchangés. On a donc une destruction par tout ou rien des couches élémentaires entières.



Cinétique de la réaction. — Soit A_t la fraction de la masse initiale de carbone restée intacte au temps t. Nos expériences ont montré que dans le cas d'un carbone *homogène* (coke de départ ou carbone entièrement graphité), A_t obéit à l'équation

$$A_t = e^{-kt}.$$

Dans le cas d'un carbone partiellement graphité, A_t varie suivant la loi :

$$A_t = A_1\,e^{-k_1 t} + A_2\,e^{-k_2 t} + A_3\,e^{-k_3 t}, \qquad \text{avec} \quad A_1 + A_2 + A_3 = 1.$$

Nos expériences vérifient entièrement cette équation et permettent de déterminer pour chaque carbone les trois constantes de vitesse k_1, k_2 et

k_3 et la composition initiale (A_1, A_2 et A_3). Pour l'ensemble des échantillons les constantes de vitesse mesurée à 80° C varient assez peu autour des valeurs suivantes : $k_1 = 0{,}0006\ \text{mn}^{-1}$, $k_2 = 0{,}0024\ \text{mn}^{-1}$ et $k_3 = 0{,}13\ \text{mn}^{-1}$. On voit que les trois constantes sont très différentes, ce qui permet une bonne détermination des compositions initiales. La variation de cette composition, en fonction de la température de traitement des carbones est représentée sur la figure. La dispersion des points expérimentaux relève beaucoup plus de l'indétermination de la température de préparation que des erreurs de nos mesures.

Conclusion. — Le résultat de la cinétique d'oxydation apporte la preuve de la constitution hétérogène des carbones partiellement graphités. Les trois taux A_1, A_2 et A_3 se rapportent de toute évidence aux couches carbonées de trois espèces C_1, C_2 et C_3 évoquées au début de cette Note.

(*) Séance du 6 novembre 1961.

(1) J. BISCOE et B. E. WARREN, *J. Appl. Phys.*, 13, 1942, p. 364.
(2) R. E. FRANKLIN, *Acta Crystallographica*, 8, 1950, p. 107.
(3) B. E. WARREN, *Proceedings of the second conference on Carbon*, Pergamon Press, Londres, 1956.
(4) R. E. FRANKLIN, *Acta Crystallographica*, 4, 1951, p. 253.
(5) J. MAIRE et J. MERING, *Industrial carbon and graphite*, Soc. of Chemical industry, Londres, 1957, p. 204.
(6) J. MAIRE et J. MERING, *Proceeding of the third conference on Carbon*, Pergamon Press, Londres, 1957, p. 337.
(7) J. MERING et J. MAIRE, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 803.
(8) A. BOURAOUI, *Conférence aux Journées du Carbone*, Bordeaux, 1961 (non publié).
(9) L. J. SIMON, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 122.
(10) A. E. BALFOUR, H. E. BLAYDEN, A. H. CARTER et H. L. RILEY, *J. Soc. Chem. Ind.*, 57, 1938, p. 1.
(11) N. PLATZER, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 805).
(12) B. B. OSTHAUS, *Proceedings of second national conference on clays and clay minerals*, National research Council, Publication 456, Washington, 1953, p. 404.
(13) A. PACAULT, A. MARCHAND, P. BOTHOREL, J. ZANCHETTA, F. BOY, J. CHERVILLE et M. OBERLIN, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 892.

(*Institut National de Recherche Chimique Appliquée,*
12, quai Henri-IV, Paris, 4e.)

GÉOLOGIE. — *Conclusions de recherches géologiques dans le Val d'Aoste; pétrographie.* Note (*) de M. **André Amstutz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. Le Paléozoïque Saint-Bernard de la vallée de Cogne (Arch., 1951) et le Paléozoïque Saint-Bernard du large secteur médian Etroubles-Liddes (Arch., 1959) doivent tous deux être considérés comme des éléments d'une « couverture postorogénique hercynienne, permocarbonifère » et sont essentiellement faits de :

α. gneiss albitiques à grain fin (*gn. minuti*) dérivant de volcanites acides, en majeure partie rhyodacitiques, tufs ou ignimbrites, remaniées ou non;

β. micaschistes, quartzites, arkoses, conglomérats, phyllades, etc. provenant de la désagrégation des volcanites précédentes ou du socle antécarbonifère, dans des conditions postorogéniques continentales que montrent aussi les intercalations charbonneuses ou graphiteuses;

γ. granodiorites plus ou moins diaphtorisées en gneiss albitiques non minuti : restes de cheminées d'appareils volcaniques permocarbonifères ou restes de foyers subvolcaniques connexes des montées diapiriques de magmas acides résultant de la fusion du bourrelet infracrustal à la fin de la tectogenèse hercynienne (la grande masse de Cogne-Valsavaranche notamment).

Lorsqu'en 1951 pour le Val d'Aoste et en 1954 pour l'Ossola, j'ai envisagé les *gneiss albitiques minuti* comme des *roches volcaniques diaphtorisées*, en basant cette notion sur une série de raisons d'ordre minéralogique, chimique, lithologique, paléogéographique et tectonique, on a pu se rendre compte, d'une part, de la grande extension du volcanisme permocarbonifère dans les zones Saint-Bernard, Mont-Rose et Sesia, et l'on a pu, d'autre part, comprendre qu'on s'était longtemps égaré en attribuant les gneiss albitiques des Alpes à un métamorphisme allochimique, à des venues sodiques, alpines ou hercyniennes. Il n'y a là aucun allochimisme; il n'y a qu'une simple diaphtorèse épi- ou mésozonale de roches volcaniques.

2. Le Paléozoïque de la coupole Grand-Paradis, jumelle de la coupole Mont-Rose, est fait de ces deux complexes :

α. un ensemble de roches plus ou moins migmatisées pendant l'hercynien et diaphtorisées pendant l'alpin, dérivant probablement de sédiments dévoniens ou siluriens; avec peut-être quelques restes de cycles orogéniques antérieurs;

β. sur les bords de la coupole, une « couverture postorogénique hercynienne, permocarbonifère » analogue à celle de la zone Saint-Bernard.

On est donc loin de la « série cristallophyllienne formant une unité géologique homogène » édifiée par R. Michel dans sa grande étude du Grand-Paradis.

3. Ce qu'on connaissait des roches de la nappe Emilius se limitait à ces deux lignes de la carte au 100 000e : *gneiss minuti varii anche prasinitici, micascisti, micascisti eclogitici a granato ed omfacite, gneiss psamitici grigi* et ces deux lignes d'Argand, 1911 : *micaschistes ou gneiss grenatifères à amphibole sodique avec noyaux éclogitiques souvent riches en omphazite.* De leur âge, on ne connaissait rien.

Il importe donc de savoir maintenant que la plupart des roches Emilius sont tout à fait analogues à celles du Permocarbonifère des zones Mont Rose et Saint-Bernard, et qu'elles proviennent aussi de la « couverture postorogénique hercynienne ». Elles n'en diffèrent que par une proportion plus grande de roches à faciès glaucophanique, qui les rend plus proches de l'ensemble pétrographique Sesia.

Dans leurs gneiss albitiques minuti, prédominants, les projections volcaniques indiquées ci-dessous confirment pleinement ce que j'ai dit plus haut quant à l'origine des gneiss albitiques, qui occupent un tel espace dans les Alpes :

α. xénolithe fait d'une roche métamorphique plissotée antécarbonifère, inclus dans un gneiss albitique à grain fin dérivant d'une cinérite et présentant encore, au point de chute, sous l'ancienne base du bloc, une incurvation des lits;

β. fragments de bloc projeté, inclus dans un gneiss albitique à grain fin et formés de lave pantelleritique, encore vacuolaire, qu'A. Rittmann a étudiée d'une manière très complète;

γ. autres xénolithes; lapilli;

ε. projections de lave dans cendres, ayant créé les structures pipernoïdes qui sont discernables aujourd'hui encore dans quelques gneiss albitiques *minuti.*

De même, le morcellement et la dispersion d'ophiolites dans ce Permocarbonifère confirment ce qui a été dit plus haut; car, dès les premiers diastrophismes, les dykes basaltiques alpins ont dû se briser, se morceller, et leurs fragments ont dû se disperser facilement dans le milieu ambiant peu cohérent que constituaient les tufs permocarbonifères pas encore métamorphosés en gneiss albitiques.

4. Dans les Alpes, la schistosité résulte essentiellement, à mon sens, de laminages effectués au-dessous des surfaces principales de cisaillement pendant les subductions (phénomène primordial) ou de laminages opérés pendant les glissements ou écoulements consécutifs (phénomène complémentaire et amplificateur). Autour de Cogne et Valsavaranche, les conditions de gisement ne permettent pas d'analyser et de comprendre les causes premières de la schistosité d'une manière aussi complète que dans l'aire des nappes et racines simploniques; mais dans la nappe Emilius il y a de remarquables exemples de roches ayant été transportées en paquets, sans ou presque sans déformations lors de l'écoulement, et se trouvant aujourd'hui dans un proche voisinage de roches très fortement laminées (1).

Pour le métamorphisme épi- ou mésozonal effectué pendant les deux premières phases tectogènes, avec le rôle si important qu'ont tenu alors le mouvement et la trituration des roches, et pour les nombreux cas de métamorphisme de contact faits antérieurement entre marnes mésozoïques et basaltes ou péridotites, toutes les paragenèses décrites dans la Notice sont typiques et significatives.

5. Dans le glaciaire de la vallée de Cogne, qui n'avait auparavant jamais été étudié et analysé, j'ai fait les distinctions suivantes, avec toutes les indications cartographiques nécessaires et suffisantes :

α. restes de surface würmienne avec résidus de moraines lessivées;

β. phase de Gimillian, correspondant peut-être au Buhl;

γ. phase de Champlong, correspondant peut-être au Gschnitz;

ε. phase de Valnontey, correspondant peut-être au Daun.

Quant aux nombreuses masses écroulées, glissées, affaissées, des vallées de Cogne et Valsavaranche (environ une centaine sur la carte), elles sont de genres très divers et quelques-unes d'entre elles auraient pu servir de termes de comparaison lors des décisions pour l'emplacement du barrage de Valgrisanche.

6. La curieuse moraine de Gressan, près d'Aoste, dérive d'un glacier descendant de la crête Valetta-Drinc et comporte, à la suite l'une de l'autre, une crête morainique originelle et une crête résiduelle d'érosion. Elle ne provient pas, comme on l'a cru, d'une phase Gschnitz des glaciers réunis du Grand-Paradis et du Mont-Blanc.

Telles sont les principales conclusions et notions nouvelles qui se dégagent de mon travail dans le Val d'Aoste. On pourrait leur adjoindre beaucoup de réflexions découlant de toutes les particularités locales qu'indiquent la carte, les profils et la Notice; mais ceci sortirait du cadre d'un accompagnement de la carte. Je termine donc ici, en espérant que beaucoup d'observations seront faites par les géologues qui parcourront le territoire que j'ai cartographié, car, bien qu'une connaissance complète des choses ne soit pour ainsi dire jamais atteinte, en géologie surtout, j'ai hâte de voir un certain nombre de structures précisées, de lacunes comblées, et, partant, d'éprouver mieux encore la joie de comprendre. Je l'espère d'autant plus que le sentiment s'allie souvent à la possibilité de comprendre et que mes très nombreux séjours dans le Val d'Aoste m'ont beaucoup attaché aux montagnes et vallées de ce magnifique pays, dont l'architecture et le relief donnent une telle impression de grandeur et d'équilibre.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) Dans un prochain travail je chercherai des rapports entre ceci et les nombreux travaux de M. Fourmarier sur la schistosité.

GÉOLOGIE. — *Quelques données nouvelles sur la tectonique des monts de Faugères (Hérault).* Note de M. **Marcel Maurel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les monts de Faugères commencent à la cluse de l'Orb, région de Roquebrun, et s'étendent vers l'Est jusqu'à Cabrières. Ils sont surtout constitués par un matériel dévonien, mais on y trouve également du Carbonifère et du Silurien.

B. Gèze [1] y voit une nappe renversée reposant sur un substratum carbonifère, visible à la faveur de fenêtres. De Sitter et Trümpy [2] considèrent que l'ensemble est normal et autochtone. Dans les deux cas ces auteurs conservent la stratigraphie précédemment établie.

Des levés récents, effectués sur le 1/20 000e, montrent l'existence dans les monts de Faugères d'un ensemble complexe de plis-failles. Un de ceux-ci, très important, est formé d'une série dévonienne complète et normale. Il s'étend depuis Cabrerolles jusqu'à Faugères, en passant au Sud de la Borie Nouvelle. Le déplacement horizontal vers le Nord est important, bien qu'on ne puisse juger avec précision de son amplitude. Le contact anormal s'établit entre les dolomies du Dévonien inférieur et des calcaires griottes du Dévonien supérieur. Ces griottes appartiennent sans aucun doute au substratum; ils s'étendent sur une zone axiale allant du Nord de Cabrerolles jusqu'à Faugères, soit d'Ouest en Est, sur près de 7 km. Ayant subi un rabotage important leur épaisseur varie entre 50 et 100 m. Cette assise extrêmement pincée, prend en de nombreux points la valeur d'une écaille. A la Borie et près de Faugères, elle chevauche à son tour du Dévonien inférieur. De nombreuses failles de décrochement orientées Nord-Sud, viennent encore accroître la complexité de l'ensemble.

Quoi qu'il en soit, ces calcaires griottes n'avaient jamais été signalés par les auteurs. Ils présentent des variations de faciès et leur couleur devient parfois grisâtre. C'est peut-être une des causes pour laquelle B. Gèze semble les avoir mentionnés en quelques endroits sous l'appellation de Gothlando-Dévonien.

Leur âge est confirmé par la découverte de fossiles à Cabrerolles et sous la Borie Nouvelle au lieu dit : Jasse de la Grotte. Ce sont des Goniatites, appartenant au genre *Cheiloceras* Sdbg.

Ces faits nouveaux éclaircissent la tectonique de cette partie orientale de la Montagne Noire. Nous rangeant à l'opinion de De Sitter et Trümpy, nous admettons l'autochtonie complète des monts de Faugères. Leur structure est celle d'un ensemble d'écailles emboîtées, d'allure souvent extrusive et appartenant au substratum. Elles tirent leur origine d'un ensemble complexe de plis-failles orientés Est-Ouest.

(1) B. Gèze, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouvelle série, 29, 1949.
(2) B. Gèze, L. U. de Sitter et R. Trümpy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1952, p. 516.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *Un gisement de minerai de fer en Afghanistan central.* Note de M. **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description d'un important gisement d'hématite, lié à des schistes et quartzites considérés comme précambriens, au col d'Hajigak (Afghanistan).

Au cours d'une exploration géologique en Afghanistan central, nous avons reconnu un important gisement de minerai de fer aux abords du col d'Hajigak, soit à 100 km à vol d'oiseau au Nord-Ouest de Kaboul. A la vérité, le mérite revient à H. H. Hayden [1] d'avoir signalé le premier de l'hématite dans la haute vallée de Kalu. Mais il n'avait pas pu en préciser la position stratigraphique, non plus qu'en soupçonner toute l'extension vers le Nord-Est. Et bien qu'il ait consigné le fait dans un Rapport sur les mines de l'Afghanistan septentrional, aucun géologue, semble-t-il, n'était retourné visiter cette place.

Or, une nouvelle piste fut ouverte au milieu du mois d'août 1961, reliant Bamian à Kaboul par le col d'Unaï (3 220 m) et le col d'Hajigak (3 380 m). Le 23 de ce mois, nous allions relever une coupe stratigraphique détaillée au sol d'Hajigak. C'est alors que notre attention fut attirée par de gros blocs d'oligiste éboulés sur les pentes et provenant visiblement d'une « montagne de fer » dominant la haute vallée de Kalu. Nos premières observations furent complétées le 10 septembre, en compagnie de M. Nour Ahmad, puis du 20 au 22 septembre avec MM. Saïd Hachem et N. Galakoff. Nous avions naturellement communiqué la découverte à M. le Président des Mines à Kaboul, dès le 13 septembre. Nous résumons ici un certain nombre de précisions géologiques, qui ressortent de notre étude sur le terrain et sur photos d'avion.

Description du gisement. — Au Nord du col d'Hajigak, une bande d'hématite s'étend sur une longueur de 10 km, du Nord-Ouest au Sud-Est, entre la rivière Kalu et le col d'Iraq. Le pendage vers le Sud varie de 60 à 80°. L'épaisseur moyenne du minerai peut être évaluée à 50 m. La crête résistante à l'érosion culmine trois fois, à 3 900, 4 200 et 4 000 m, alors que les vallées du versant méridional doivent permettre d'atteindre horizontalement la couche à la cote 3 200. Six grandes failles décrochent le minerai, sans toutefois le bouleverser sérieusement.

L'amas principal est encadré par deux autres couches de même nature. L'une, plus élevée stratigraphiquement, de 30 m d'épaisseur moyenne, se développe sur 4 km. L'autre, inférieure, se suit sur 2 km. Comme on le voit, on se trouve en présence de réserves considérables d'un minerai facile à exploiter.

Ce minerai paraît très riche. Il se présente comme une masse compacte d'hématite (= oligiste), à cassure brillante, à patine noire, de forte

densité ($d = 4,7$). Parfois on trouve de grands cristaux bleu acier de fer spéculaire; à Kalu, on a noté des traces de chalcopyrite. Mais, dans l'ensemble, le minerai se révèle très constant dans les trois amas. La seule impureté visible à l'œil est formée par quelques masses de quartz ou de quartzites recristallisés.

Position stratigraphique. — N'ayant pas noté les failles, Hayden n'avait pas eu la possibilité de tirer au clair la stratigraphie de ce secteur assez compliqué. D'après son texte (*loc. cit.*, p. 24), il attribue un âge dévonien à l'hématite, qui lui paraissait liée aux calcaires ayant fourni des fossiles de ce niveau. Mais sur la planche 4 du même Ouvrage, il rapporte au Carbonifère les schistes qui apparaissent entre les calcaires dévoniens et l'hématite.

En fait, le Dévonien d'Hajigak se présente ordinairement en panneaux limités de toutes parts par des failles; en plusieurs points cependant subsiste un contact stratigraphique, non faillé, et l'on peut s'assurer de la discordance angulaire du Dévonien sur les schistes très redressés.

Les schistes en question sont des phyllades sériciteux et des quartzophyllades, transformés par un métamorphisme régional de la zone épi (micaschistes supérieurs). Des bancs de quartzites, légèrement ferrugineux, y apparaissent fréquemment et sont mis en relief par l'érosion.

Les trois couches d'hématite semblent liées originellement à des bancs de quartzites, dont on retrouve encore la trace en plus d'un point. Ce minerai de fer est sans rapports stratigraphiques avec le Dévonien; mais il se trouve interstratifié, comme les quartzites, dans les schistes métamorphiques de la « série de Kalu » de Hayden. Cette série est sûrement antédévonienne et nous avons de bonnes raisons de l'attribuer au socle précambrien.

Type de gisement. — Le gisement de fer du col d'Hajigak est à classer dans le « type 1 Lac Supérieur », selon la classification de Percival complétée par F. Blondel [2]. Il répond, en effet, très exactement à la définition même de ce type : gisements constitués par des lentilles d'hématite à peu près pure, interstratifiées dans une formation de quartzites à hématite, d'âge précambrien; en dehors de l'oxyde de fer, le seul minéral présent est pratiquement la silice. On notera pourtant que nous n'avons pas observé ici de quartzites rubanés à hématite, comme il en est pour la taconite de la région du Lac Supérieur.

La genèse de tels gisements demeure pleine d'obscurités. En Afghanistan, comme en Amérique et ailleurs, on évoquera « une oxydation et une concentration d'un minerai initial pauvre, sous l'influence des eaux d'infiltration, canalisées par des bancs imperméables » [3]. Le fer ainsi mobilisé se serait concentré sous forme d'amas d'hématite presque pure, en des horizons privilégiés. Ceux-ci paraissent correspondre à d'anciens bancs de grès ayant servi de pièges et dont la silice aurait été éliminée presque entièrement. Lessivage intense et enrichissement local, sous

l'action des eaux d'infiltration : telle paraît être l'hypothèse la meilleure, ici comme pour les gisements de fer précambriens de Schefferville (Ungava, Canada) (4).

On invoque parfois aussi une action possible du métamorphisme régional. Il est de fait que les roches de la série de Kalu ont subi un léger métamorphisme au col d'Hajigak. Mais on ne voit pas clairement si ce phénomène a pu avoir une action dans la formation des amas de fer.

Conclusion. — Le minerai de fer du col d'Hajigak constitue un gisement fort important, par son extension et la constance de sa qualité. Il s'ajoute à la liste déjà longue (5) des riches gisements de fer précambriens du monde.

Quoique situé dans une région de hautes montagnes, sa position géographique au Nord-Ouest de Kaboul est assez favorable : il assure à l'Afghanistan une richesse minière non négligeable.

(1) H. H. HAYDEN, *Mem. geol. Surv. India*, 39, 1911.

(2) F. BLONDEL, *Chronique Mines coloniales*, n° 231, 1955.

(3) E. RAGUIN, *Géologie des gîtes minéraux*, 1948, p. 461.

(4) J. STUBBINS, R. A. BLAIS et I. S. ZAJAC, *The canadian Min. and Metall. Bull.*, 64, 1961, p. 37.

(5) *Symposium sur les gisements de fer du monde, XIXe Congrès géologique international*, Alger, 1952.

(Laboratoire de géologie de l'Institut Catholique de Paris.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Influence de la divergence des Salomon sur la répartition de certaines propriétés des eaux.* Note (*) de M. **Henri Rotschi**, présentée par M. Louis Fage.

De nombreuses croisières de l'*Orsom III* ([1]) ont été consacrées à l'étude de la partie nord de la mer de Corail comprise entre 10° et 20° Sud, 158° et 170° Est (*fig.* 1); l'exploitation préliminaire des observations montre qu'il existe un mouvement de remontée d'eaux intermédiaires en direction de la surface, l'intensité de ce mouvement étant directement liée à la divergence des Salomon ([2]). Les dernières opérations, « Dillon » et « Épi » respectivement de mai et septembre 1960, parcourues toutes deux suivant le même itinéraire, permettent d'étudier la liaison entre l'intensité et la position de la divergence d'une part, la répartition des propriétés des masses d'eau d'autre part ([3]).

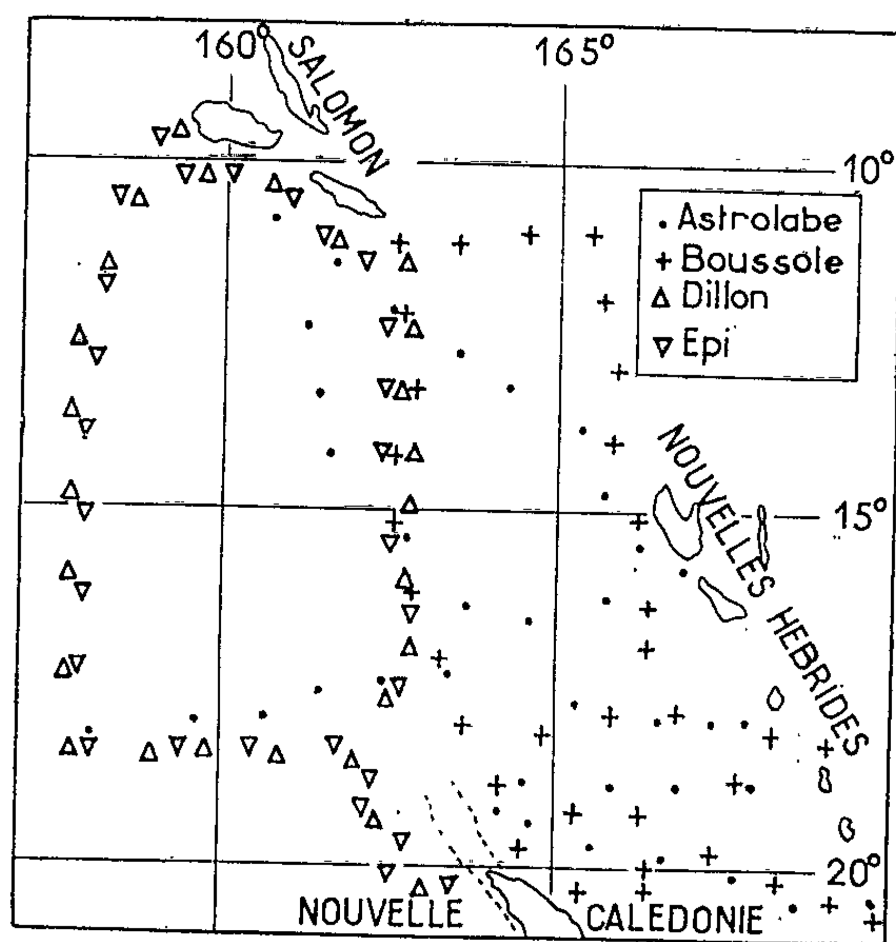


Figure 1

La figure 2 donne, pour ces deux croisières, la distribution de la température jusqu'à 300 m de profondeur, le long de 158° Est entre 18° et 10° Sud; elle indique qu'entre 200 et 300 m de profondeur les températures sont beaucoup plus basses au Nord de 12° Sud pendant « Épi » que pendant « Dillon », bien qu'en surface elles soient très voisines.

La distribution de tous les sels nutritifs étudiés présente des caractéristiques semblables. Par exemple, entre 200 et 400 m, au Nord de 15° Sud, on rencontre un noyau à concentration minimale en oxygène; cette dernière qui varie de 3,50 à 3,00 ml/l pendant « Dillon » devient pendant « Épi » inférieure à 3,00 ml/l. Cette propriété se reflète dans la figure 3 qui représente une coupe le long du même méridien du pourcentage de saturation

en oxygène. On constate, en effet, au cours de la seconde croisière, la présence d'eaux saturées à moins de 50 % tandis que lors de la première les valeurs les plus basses de la saturation étaient comprises entre 50 et 60 %; enfin, au Nord de 14° Sud, la profondeur des isoplèthes est moindre en septembre, la différence de saturation à un niveau donné pouvant atteindre sinon dépasser 10 %.

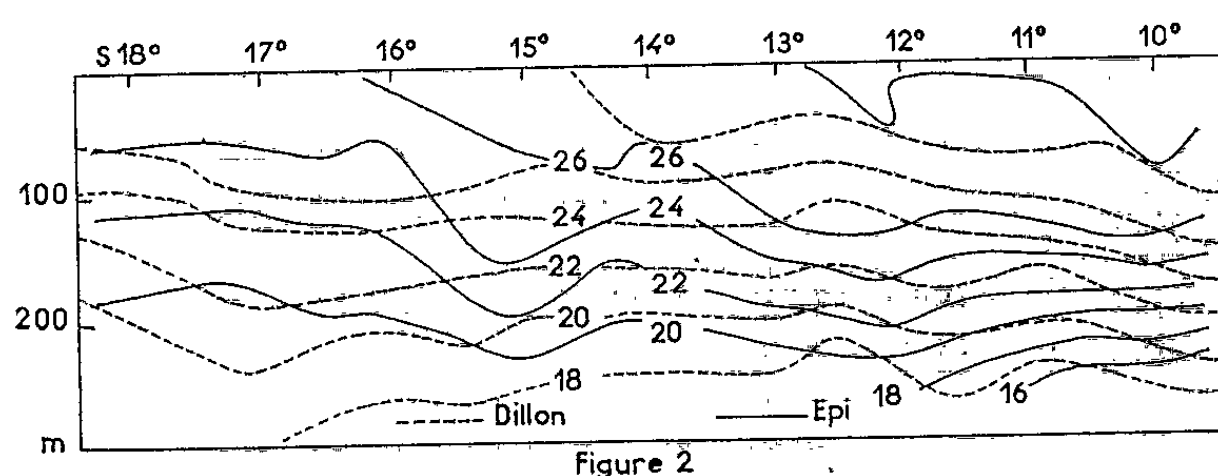


Figure 2

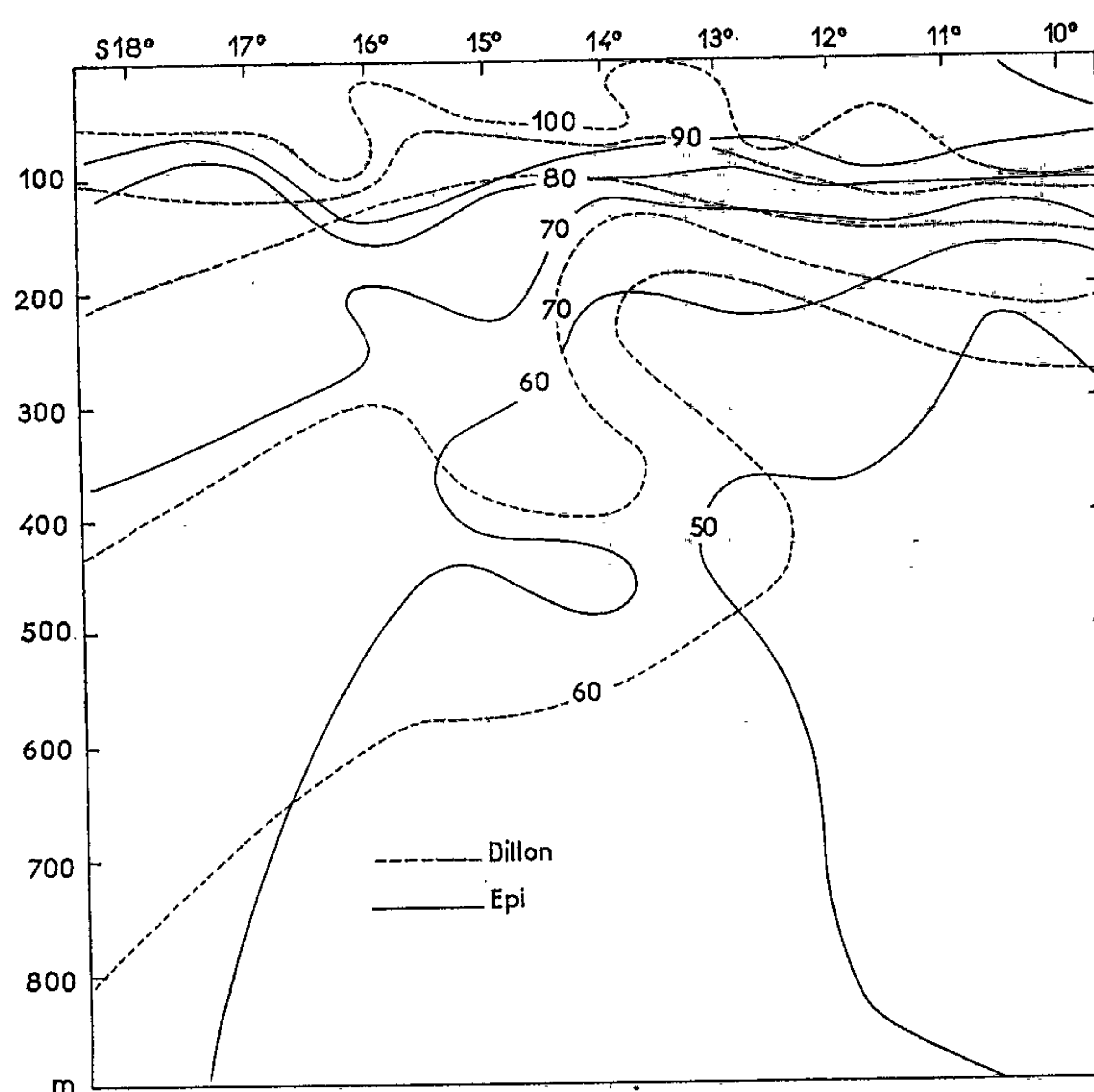


Figure 3

De même, les isoplèthes de pH, particulièrement celles correspondant aux valeurs 8,10 et 8,20 de cette variable, sont nettement plus profondes, en mai, au Nord de 12° Sud (*fig.* 4); en outre, leur profondeur diminue beaucoup moins du Sud au Nord.

Les distributions du phosphate, de l'alcalinité et du gaz carbonique total suivent le même schéma.

Lorsqu'on compare les distributions le long de 158° et 163° Est lors des

deux croisières, on constate que l'apport d'eaux intermédiaires en direction de la surface est plus important à l'Ouest pendant « Épi » et à l'Est pendant « Dillon ». La liaison entre la distribution des propriétés chimiques et la divergence des Salomon est donc évidente.

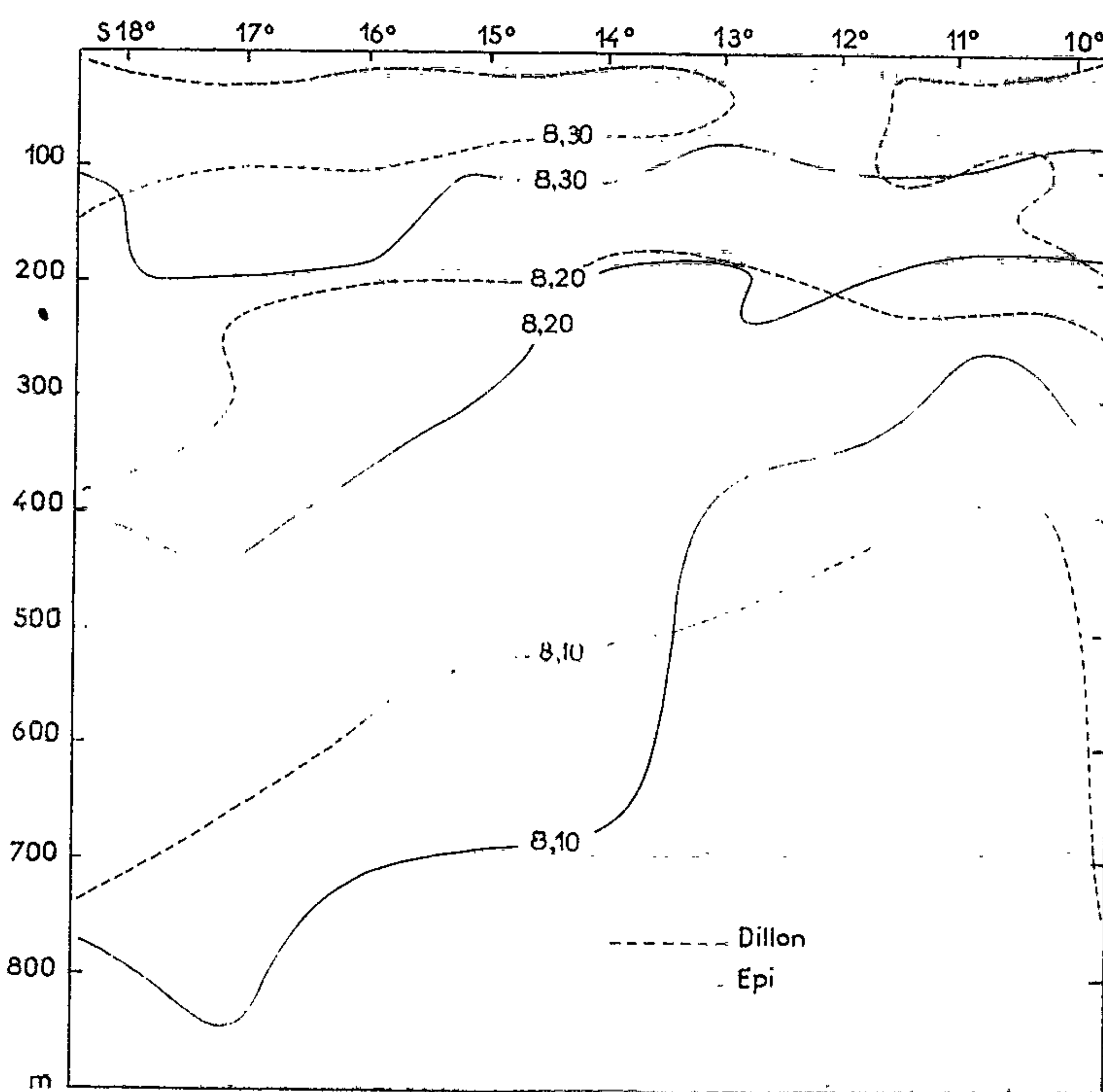


Figure 4

Cette divergence étant un fait quasi permanent du Nord de la mer de Corail ([4]), on peut s'attendre à trouver dans cette zone une forte production primaire. C'est ce que semblent confirmer les études de l'*Orsom III* sur le taux de fixation du 14 C et la teneur en chlorophylle, sur la distribution du zooplancton ([3]), ainsi que les rendements qui sont parmi les plus élevés du Pacifique sud-ouest de la pêche du Germon ([5]) dans cette région.

(*) Séance du 20 novembre 1961.
([1]) H. Rotschi, *O.R.S.T.O.M., I.F.O.*, Rapp. Sc., 8, 9, 12 et 13.
([2]) H. Rotschi (sous presse).
([3]) H. Rotschi, *O.R.S.T.O.M., I.F.O.*, Rapp. Sc., 18, 19, 22 et 23.
([4]) K. Wyrtki, *C.S.I.R.O., Div. Fish. Oceanogr.*, Tech. Pap. 8, 1960.
([5]) H. Yamanaka, *Bull. Jap. Soc. Sc. Fish.*, 21, 1956, p. 1187-1193.

(*O.R.S.T.O.M., Centre d'Océanographie, Institut Français d'Océanie.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Particularités (inversions de température fictives) présentées par les radiosondages effectués dans une masse d'air parcourant un train d'ondes stationnaires à l'aval d'un relief.* Note (*) de M. **Pierre Cachera**, transmise par M. Léopold Escande.

La vitesse de montée, par rapport à l'air, du ballon de sondage résulte en régime établi de l'équilibre entre la force d'Archimède et la résistance aérodynamique. La vitesse de montée par rapport au sol ajoute à cette vitesse propre la vitesse d'entraînement représentée par la composante verticale du vecteur vitesse de l'air entourant le ballon. Pris dans la partie descendante d'un écoulement ondulatoire stationnaire, le ballon peut redescendre et, entraîné par le vent, peut avoir, vu en coupe verticale, la trajectoire indiquée sur la figure 1.

Ces écoulements ondulatoires stationnaires ne naissent sous le vent des montagnes que lorsque l'air est stable, c'est-à-dire quand le gradient vertical de température est inférieur au gradient adiabatique voisin de 1°/100 m [1]. Il résulte de cette stabilité qu'à la crête d'une onde (*fig.* 1) la particule A qui tend à redescendre est plus froide et plus dense que la particule B située au même niveau mais à sa position d'équilibre. A l'inverse, C est plus chaud que B et *a fortiori* plus chaud que A. Il existe donc des gradients horizontaux stationnaires de température qui sont parcourus par la radiosonde et perturbent la mesure des gradients verticaux.

Sur la figure 1 on voit dans le diagramme température-altitude un sondage vertical passant par les points d'inflexion tels que B. On a supposé cette courbe de sondage linéaire dans la tranche considérée. La pente de cette droite par rapport à celle des segments d'adiabatiques représentés montre que cette couche d'air est stable. Le sondage vertical passant par des crêtes d'onde telles que A sera plus froid et le sondage vertical par les creux tels que C plus chaud. Les droites sont sensiblement parallèles car nous avons, dans la tranche d'air, supposé l'amplitude des ondes constante.

Le sondage par ballon qui passe successivement par des crêtes et des creux donne sur le diagramme température-altitude une courbe qui s'inscrit entre les deux droites extrêmes. Entre A et C, où le ballon plafonne dans le courant descendant, apparaît sur le diagramme *une inversion de température qui est fictive.* La courbe de sondage ballon peut se déduire de la droite représentant le sondage vertical par les points d'inflexion en faisant déplacer chaque point représentatif d'une particule sur des segments d'adiabatiques entre la position d'équilibre origine et le niveau où la radiosonde rencontre cette particule.

Par cette méthode on peut également suivre la perturbation du sondage au thermomètre mouillé [4]. Les segments de pseudo-adiabatiques qu'on

utilise alors ayant une pente plus voisine des courbes de sondages verticaux que les segments d'adiabatiques sèches, « l'accident » aura moins d'amplitude sur la courbe du thermomètre mouillé que sur la courbe du thermomètre

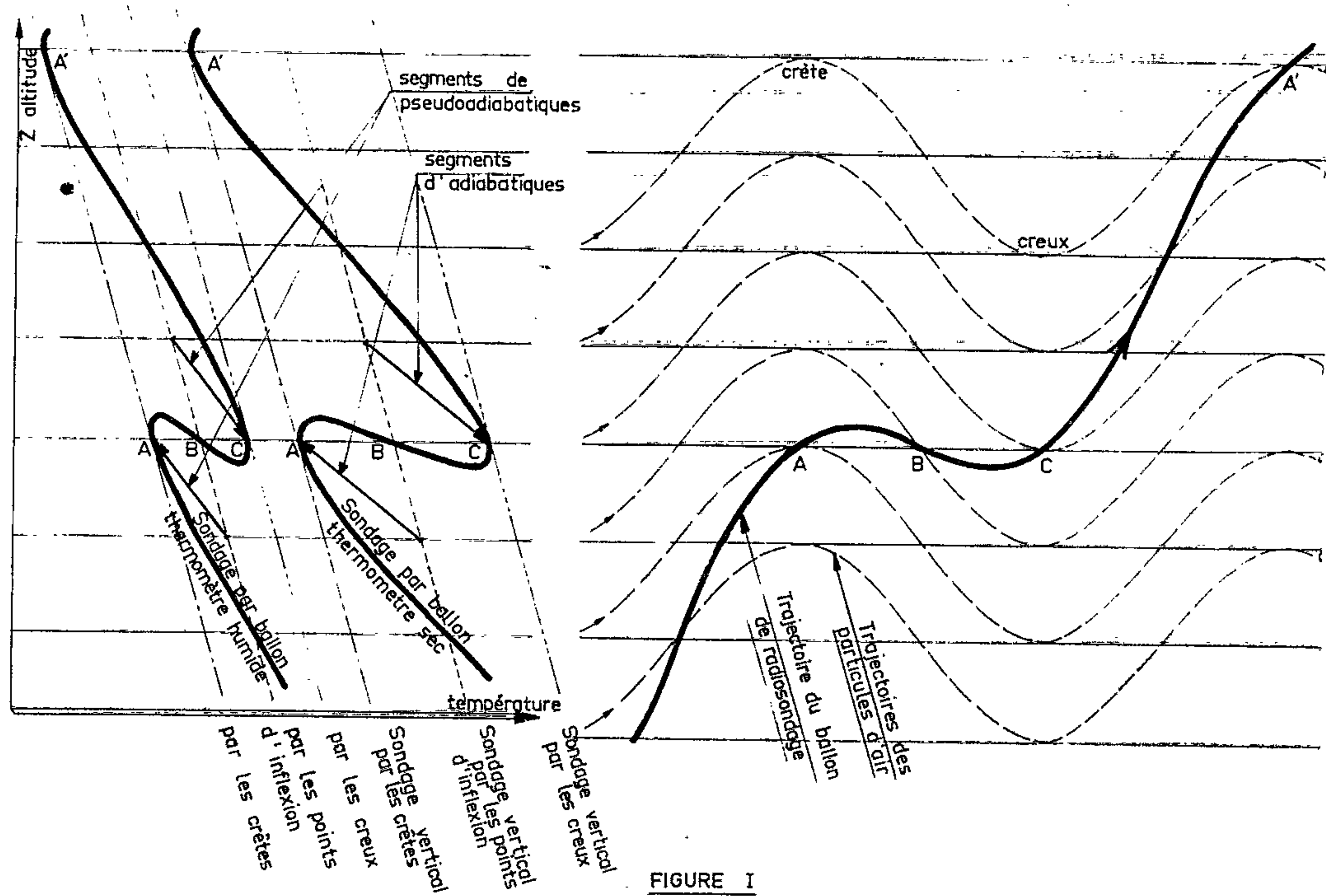


FIGURE I

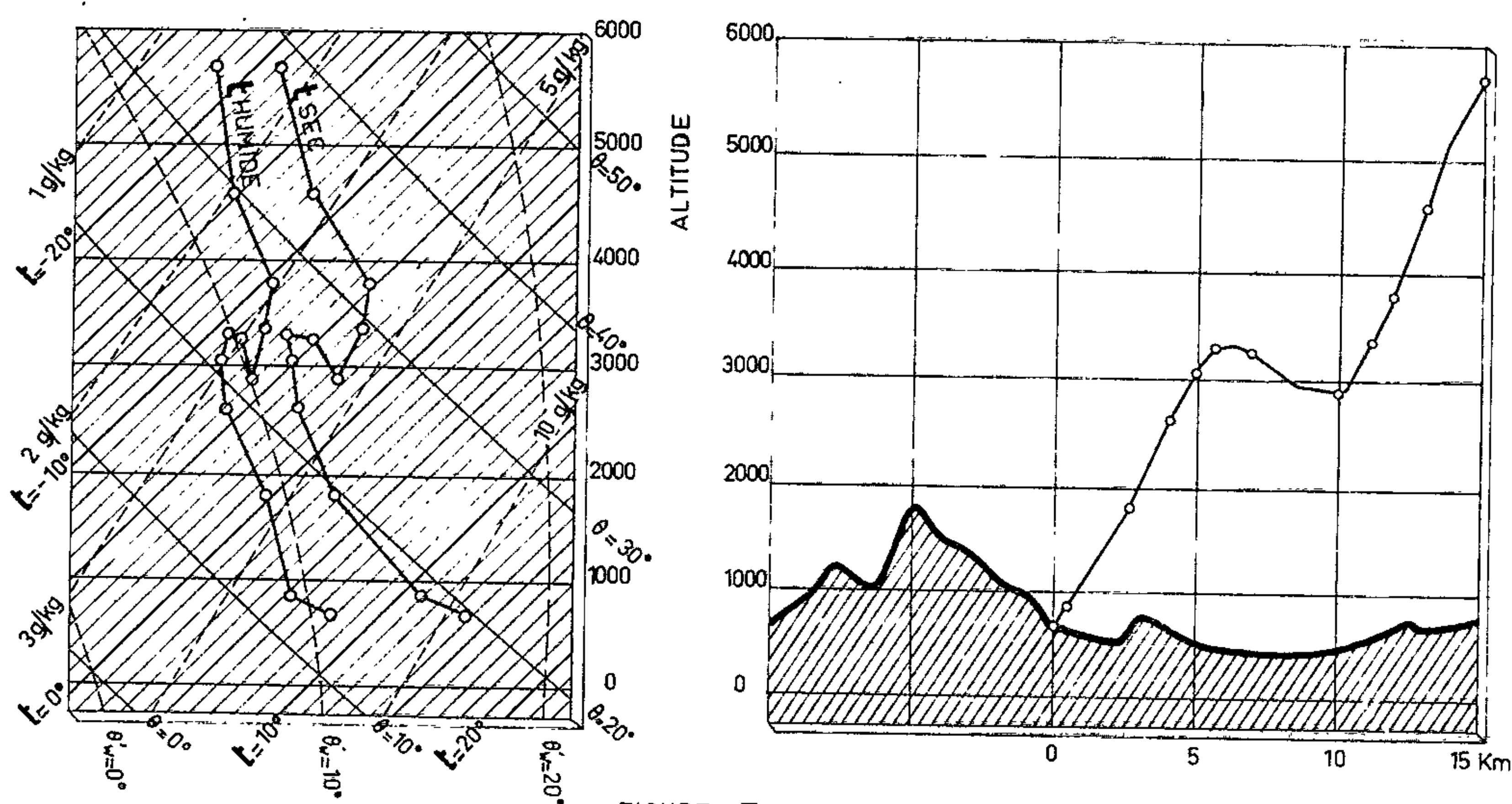


FIGURE II

sec. Sur la figure 1 la pente relative des segments de courbe correspond au cas le plus fréquent dans les ondes où la masse d'air réelle est absolument stable (²) : la température potentielle θ comme la température pseudo-adiabatique potentielle du thermomètre mouillé θ'_w croissent avec l'altitude.

Sur la figure 2 est représenté comme exemple un radiosondage fait sous le vent de la montagne de Lure le 27 janvier 1956 à 12 h 36 m T. U. (³). Autour du niveau 3 000 m où le ballon a plafonné les courbes de l'émagramme oblique présentent un accident caractéristique.

En résumé, dès qu'il y a écoulement ondulatoire stationnaire par rapport au relief, que le ballon redescende ou que seulement sa vitesse absolue de montée soit réduite, l'existence de gradients horizontaux stationnaires de température perturbe le radiosondage de la façon suivante :

— dans les zones ascendantes le gradient de température mesuré est plus grand que le gradient vertical réel;

— dans les zones descendantes le gradient de température mesuré est plus petit que le gradient vertical réel et peut même être souvent négatif (inversion de température fictive).

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(¹) BESSEMOULIN et VIAUT, *La Météorologie du vol à voile*, Blondel de la Rougery.

(²) PONE, *Critères de stabilité d'une couche élémentaire* (*Notice d'information technique de la Météorologie nationale*, section V, pièce 3, mai 1953).

(³) GERBIER et BERENGER, *Études expérimentales des ondes dues au relief* (Monographie n° 20 de la Météorologie nationale, juin 1960).

(⁴) CACHERA, *Radiosondage dans les ondes stationnaires* (*Notice d'information technique de la Météorologie nationale*, section I, pièce 20, mai 1961).

PALÉONTOLOGIE. — *Un échinoderme nouveau de la classe des Carpoïdes dans l'Ordovicien inférieur du département de l'Hérault (France).* Note (*) de M. **Georges Ubaghs**, présentée par M. Jean Piveteau.

M. Thoral ([1]) a fait connaître, en 1935, sous le nom de *Mitrocystella* ? sp., un carpoïde trouvé aux environs de Saint-Chinian (Hérault) et considéré par lui comme datant du Trémodocien supérieur ou de l'Arénigien inférieur. L'étude du type de cette forme, appartenant à la Faculté des Sciences de Montpellier, et de quatre autres individus provenant de la même région et de même âge probable, conservés dans les collections de Géologie de l'Université de Lyon, m'a révélé qu'il s'agit d'un genre nouveau, que je propose d'appeler *Chinianocarpos*, faisant allusion à sa localité type, Saint-Chinian, et à la classe dans laquelle il convient de le ranger. L'espèce nouvelle, *Chinianocarpos thorali*, dédiée à celui qui la décrivit et figura pour la première fois, en est le type et la seule espèce présentement connue

Chinianocarpos Ubaghs n. g. :

Diagnose : Un Mitrocystida caractérisé par :

— la présence de neuf marginales entourant, sur la face inférieure, un champ ovalaire tapissé d'une mosaïque de plaquettes et suivi par une grande plaque impaire médio-distale;

— l'existence de « paarige Gruben » à la face inférieure de deux des marginales;

— la formation, par les deux marginales les plus distales, d'une carapace recouvrant toute la région distale de la face supérieure de la thèque.

Espèce type : Chinianocarpos thorali Ubaghs n. sp.

Chinianocarpos thorali Ubaghs n. sp. :

Synonymie :

Mitrocystella ? sp. Thoral ([1]), 1935, p. 96, *pl.* 10, *fig.* 2 *a*, 2 *b*;

Mitrocystis ? sp. Chauvel ([2]), 1941, p. 199.

Diagnose : provisoirement la même que celle du genre.

Holotype : L'unique individu décrit et figuré par M. Thoral, 1935, p. 96, *pl.* 10, *fig.* 2 *a*, 2 *b*.

Description. — Thèque plus longue que large, différenciée en une face inférieure plane ou légèrement concave et une face supérieure convexe; ces deux faces offrent des constitutions très différentes (*fig.* 1 A, B, C). Par rapport au plan axial du corps, la thèque présente une asymétrie prononcée, à la fois dans ses contours et dans le nombre, la forme et la disposition des plaques endosquelettiques qui la protègent. Le bord distal de la thèque (celui qui est opposé au pédoncule) dessine un arc de cercle asymétrique; les bords latéraux sont convergents en direction distale. Une échancrure découpe le bord proximal, mais seulement du côté supérieur; elle marque l'insertion du pédoncule. Des denticulations semblent orner la partie proximale de chacun des bords latéraux. Enfin, la thèque ne développe pas de lobes de part et d'autre du pédoncule.

Neuf marginales, toutes inégales de forme et de taille, recouvrent la plus grande partie de la face inférieure (*fig.* 1 A, B); elles entourent une aire ovalaire occupée par une vingtaine de plaquettes très minces et une grande plaque médio-distale, plus ou moins hémicirculaire, exactement encastrée entre les bords inférieurs des marginales M_4 et M'_5. L'aire ovalaire présente des contours remarquablement réguliers, que trouble seulement la présence d'une petite plaque insérée entre elle, M_3, M_4 et le grand élément médio-distal.

Les marginales, en se repliant vers la face supérieure, forment à celle-ci une bordure qui tend à s'élargir distalement; cette bordure correspond, dans sa plus grande partie, à un épaississement périphérique des marginales. Les deux marginales les plus distales,

M_4 et M'_5, plus étendues sur la face supérieure que sur la face inférieure du corps, emprisonnent, comme sous une carapace, toute la région distale de cette dernière (*fig.* 1, C). Le reste de la face supérieure est protégé par un nombre modéré (non déterminé exactement) de plaquettes (épicentrales) apparemment non imbriquées et par deux plaques proximales plus grandes (épibasales). Ces dernières ne montrent aucune trace de striation ou de structure lamelleuse.

Sur la face inférieure, deux dépressions symétriquement disposées par rapport au plan axial et creusées dans les marginales M_2 et M'_3 correspondent aux « paarige Gruben » de *Mitrocystites* (*fig.* 1, A, B). Aucune indication de l'existence d'autres pores ou orifices n'a été relevée.

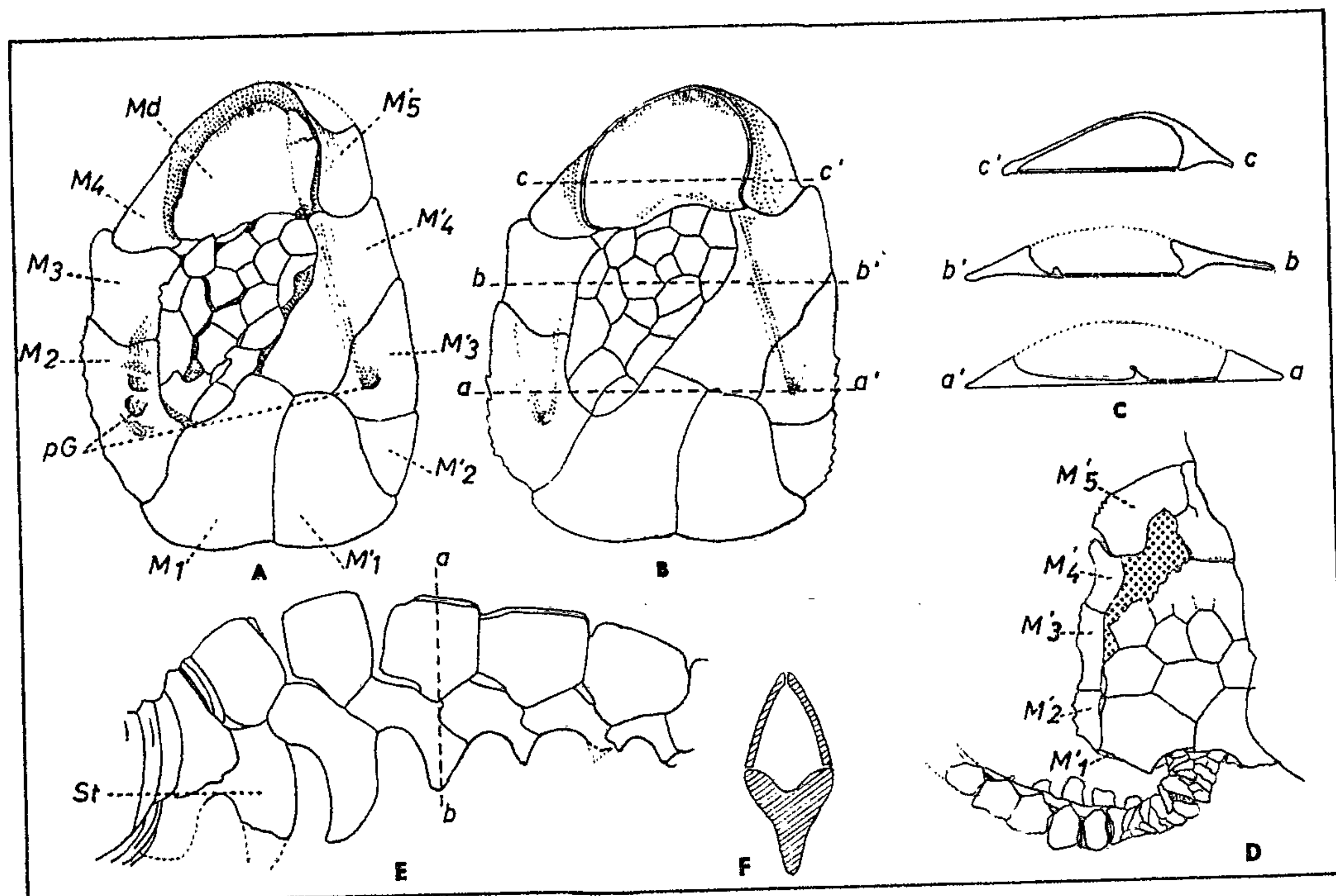


Fig. 1.

Chinianocarpos thorali Ubaghs n. g., n. sp. — A, holotype, face inférieure (G × 4,7); B, idem, reconstitution (G × 4,7); D, coupes transversales successives du même individu, suivant *a-a'*, *b-b'*, *c-c'*; D, spécimen 631 *b* de l'Université de Lyon, face supérieure, avec pédoncule légèrement tordu (G × 4,7); E, même individu, face latérale gauche du stylocone et de la partie distale du pédoncule (G × 13); F, section suivant *a-b* du pédoncule illustré en E. Explication des lettres : M_1 à M_4, marginales du côté droit du corps (l'organisme reposant sur sa face inférieure, le pédoncule dirigé vers l'observateur); M'_1 à M'_5, marginales du côté gauche; Md, plaque impaire médio-distale; pG, « paarige Gruben »; St, stylocone.

Le pédoncule, légèrement plus long que la thèque, comporte une partie proximale, une pièce intermédiaire (stylocone) et une partie distale (*fig.* 1, C). De minces écailles imbriquées, transversalement allongées, ne formant ni anneaux ni articles bien distincts, constituent l'enveloppe endosquelettique de la partie proximale. Le stylocone porte sur sa ligne médiane inférieure, orientées et comprimées suivant le plan axial, une lame proximale et une longue épine distale incurvée vers la thèque; des écailles imbriquées et des plaquettes recouvrent sa face supérieure (*fig.* 1, D). La partie distale du pédoncule se compose d'une dizaine d'articles, comprenant chacun trois pièces : du côté inférieur, un ossicule unique, portant sur sa ligne médiane, comme le stylocone, une épine comprimée, incurvée vers la thèque; du côté supérieur, deux plaquettes dressées comme les deux

pentes d'un toit; les plaquettes sont articulées aux ossicules inférieurs et alternent avec ceux-ci. La taille de tous ces éléments se réduit en direction distale et les épines disparaissent sur les derniers articles (*fig.* 1, E, F).

Dimensions de la thèque. Holotype : longueur, 10,3 mm; largeur, 7,6 mm; plus grand individu : longueur, 12,1 mm; largeur, 9,6 mm.

Position systématique. — L'espèce nouvelle que je viens de décrire appartient à la classe des Carpoidea, à l'ordre des Mitrata, au sous-ordre des Mitrocystida, et peut-être à la famille des Mitrocystidæ. C'est du genre *Mitrocystites* Barrande qu'elle se rapproche le plus, mais elle en diffère par de nombreux caractères, dont les principaux sont : 1° le nombre relativement peu élevé des marginales (9 au lieu de 12 ou 13); 2° la présence, sur la face inférieure, d'un champ occupé par une vingtaine de plaquettes (*Mitrocystites* possède au maximum 6 hypocentrales, et celles-ci ne sont pas cantonnées dans une aire aussi clairement circonscrite); 3° l'existence, toujours sur la face inférieure, d'une grande plaque médio-distale, sans équivalent chez *Mitrocystites*; 4° le recouvrement de la partie distale de la face supérieure par les deux marginales les plus distales. Ces différences sont plus importantes que celles séparant *Mitrocystites* de *Mitrocystella.* Elles suffisent donc à justifier l'érection d'un nouveau genre.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(¹) M. THORAL, *Contribution à l'étude paléontologique de l'Ordovicien inférieur de la Montagne Noire et révision sommaire de la faune cambrienne de la Montagne Noire*, Montpellier, 1935, 362 pages, 35 planches.

(²) J. CHAUVEL, *Recherches sur les Cystoïdes et les Carpoïdes armoricains.* Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Rennes, 1941, n° d'ordre 3, série C, 286 pages, 7 planches.

(*Laboratoire de Paléontologie, Université de Liège.*)

PÉDOLOGIE. — *Sur le rôle de la végétation dans la formation des carapaces calcaires méditerranéennes.* Note (*) de M. **Jean Boulaine**, présentée par M. Camille Arambourg.

Différentes séries d'observations donnent à penser que l'origine de la carapace calcaire méditerranéenne est pédologique. L'accumulation du calcaire aurait lieu dans des horizons profonds d'un sol pendant une période de biostasie; la consolidation de ces horizons a lieu par la suite et la carapace prend alors une structure litée. Les parties souterraines des végétaux jouent probablement un rôle important dans l'accumulation du calcaire.

Nous désignons sous le terme de Carapace calcaire méditerranéenne la formation calcaire d'allure complexe, sub-superficielle et d'épaisseur relativement constante qui recouvre, sur de grandes surfaces, des formations géologiques très variées dans les pays à climat méditerranéen aride, semi-aride et sub-humide.

Cette formation est nettement différente des encroûtements calcaires qui sont toujours en relation avec une nappe phréatique actuelle ou fossile et qui ont un faciès particulier en dehors d'une situation topographique caractéristique (couleur crème ou grise, aspect rognoneux, géodes terreux, tubulures et cavités d'origine végétale, etc.).

Elle est aussi distincte des carapaces calcaires steppiques qui recouvrent une partie des hautes plaines algériennes et une partie du Piémont nord-saharien.

Dans les sols à carapace calcaire méditerranéenne, on observe la succession, du haut en bas, de trois groupes d'horizons : des horizons terreux (Trab de notre terminologie) des horizons calcaires solides bien qu'imparfaitement lapidifiés (Tifkert) enfin des horizons profonds friables (Tafezza) où le calcaire est d'abord réparti dans toute la masse du sol puis sous forme de nodules ou de poupées souvent allongées dans le sens vertical.

Cette carapace calcaire méditerranéenne occupe le domaine des forêts méditerranéennes sans qu'il soit possible dans l'état actuel de nos connaissances de préciser si elle est limitée à certains de ces étages : on la trouve souvent en Algérie dans le domaine du pin d'Alep, dans l'Oléo-lentiscetum et dans le domaine de Thuya.

La formation des carapaces calcaires a donné lieu à de nombreuses hypothèses. Nous les avons résumées et discutées en détail récemment ([1]).

Parmi les théories en présence, celle qui rapporte la formation des carapaces calcaires à des phénomènes d'ordre pédologique, c'est-à-dire à l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques et biologiques dont le sol est le siège, nous permet seule d'interpréter les faits que nous avons pu observer.

1. Dans l'étude des sols alluviaux récents de la vallée du Chélif en Algérie centrale, nous avons montré que les nodules calcaires en formation

se formaient autour des pores du sol et souvent autour d'une ancienne racine (1).

2. Dans un sol en cours de formation sur une dune du plateau de Mostaganem, sous une forêt de pins plantés il y a 75 ans, les racines des pins sont littéralement « épigénisées » par du calcaire pratiquement pur : 920 ‰ dans un fragment de 2 ml environ (2).

3. Il existe des sols en Algérie (plaine d'Affreville, plaine de Habra au Nord-Ouest de Saint-Denis-du-Sig) qui comportent un horizon d'accumulation calcaire friable, homogène, non consolidé et que rien ne permet d'isoler des horizons de surface d'ailleurs décalcifiés et d'horizons profonds à nodules : pas de rupture de continuité, pas de ravinement visible, pas de variation du squelette minéral du sol : seule une explication pédologique est possible pour interpréter la formation de ces sols (3).

4. De même l'étude détaillée des conditions de gisements de certains sols rouges à carapaces calcaires nous a permis de montrer que seule une explication pédologique de la formation de la carapace calcaire était possible : le squelette minéral de ces sols est entièrement siliceux dans les horizons de surface décalcifiés alors qu'il comporte plus de 30 % d'éléments calcaires dans les horizons profonds et rien ne permet de penser que l'alluvionnement a pu varier (sols formés sur des alluvions anciennes au pied d'un monoclinal miocène : toutes les roches mères possibles sont calcaires) (1).

Ce phénomène est très général parmi les sols rouges décalcifiés lessivés. Nous avons pu le vérifier sur des dizaines de profils en Algérie occidentale par la comparaison de 100 cailloux récoltés au hasard en surface avec 100 cailloux récoltés au hasard sous la carapace.

5. Les dunes argileuses (lunettes) formées par le vent après érosion des sols salés sont recouvertes par des sols dans lesquels se trouvent des horizons gypseux ou calcaro-gypseux, fossiles ou actuellement en formation dont l'origine ne peut manifestement pas être due à la présence d'une nappe phréatique ou à des écoulements en nappe. Il faut admettre une génèse pédologique pour exprimer la formation de ces couches d'accumulation du calcaire qui sont donc de véritables horizons du sol.

6. Les sols à carapace calcaire méditerranéenne sont situés dans le domaine des forêts méditerranéennes et dans les limites assez étroites du point de vue climatique : il ne s'en forme guère dans les zones où les hauteurs de pluies annuelles moyennes sont supérieures à 650 mm, ou inférieures à 350 mm. Dans les zones arides ils passent d'ailleurs à des sols bruns steppiques recouvrant une carapace calcaire sub-désertique dont la génèse semble beaucoup plus complexe.

7. Les carapaces calcaires méditerranéennes recouvrent des surfaces à morphologie évoluée : des collines et des terrasses ou fragments de glacis d'accumulation anciens. En particulier, on les trouve sur les surfaces antégrimaldiennes à réseau hydrographique organisé et à versants convexes.

Tous ces faits incitent à penser que la végétation et particulièrement les racines des végétaux jouent un rôle fondamental dans la formation des carapaces calcaires. L'accumulation du calcaire aurait lieu pendant une période de Biostasie ([4]), ceci soit dans un horizon homogène sub-superficiel à haute teneur en calcaire situé dans la zone d'action du chevelu radiculaire, soit dans les horizons plus profonds sous forme de nodules à l'emplacement des grosses racines; la consolidation et le remaniement de l'horizon sub-superficiel pouvant intervenir pendant une période postérieure de Rhexistasie. M. Gigout ([5]) est d'ailleurs arrivé à des conclusions analogues par des méthodes géologiques.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

([1]) J. Boulaine, *Les sols des plaines du Chélif* (*Thèse de Doctorat*, Alger, 1957).

([2]) J. Boulaine, *Remarques sur l'utilisation réciproque des méthodes de la Pédologie, de la Géomorphologie et de la Géologie* (*C. R. du Ve Congrès international de la Science du sol*, Paris, V, 21, 1956, p. 129).

([3]) J. Boulaine, *Sur la formation des carapaces calcaires* (*Trav. des coll. de la carte Géol. de l'Algérie*, Bull. n° 20, 1958, p. 7-19).

([4]) H. Ehrart, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson, Paris, 1957.

([5]) M. Gigout, *Nouvelles recherches sur le quaternaire marocain et comparaison avec l'Europe* (*Trav. du Lab. géol. Fac. Sc. de Lyon*, nouvelle série, n° 6, 1960).

(*Laboratoire de Géologie et de Pédologie*
de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Grignon.)

PÉDOLOGIE. — *Sur une méthode d'étude du comportement de la faune du sol et de sa contribution à la pédogenèse.* Note (*) de M[me] **Colette Jeanson-Luusinang**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'élevage d'espèces terricoles au laboratoire dans un milieu artificiel déterminé, voisin du milieu naturel, permet de localiser les zones travaillées par les lombricides et de mesurer leur activité. L'étude de la terre de ces élevages montre une évolution des constituants, due à l'action de l'espèce élevée.

L'étude du sol et l'interprétation de ses profils présentent de nombreuses difficultés qui viennent de ce qu'on observe un sol évolué où les conditions initiales ont plus ou moins disparu du fait de cette évolution. Ceci nous a conduit à faire des élevages de Lombrics dans un milieu contrôlé ([1]) pour mettre en évidence l'action de certains facteurs sur l'activité de ces animaux et d'étudier l'action de cette faune sur le milieu.

Technique. — Mise au point antérieurement ([2]), elle consiste à élever des espèces terricoles dans les colonnes de terre à l'obscurité en présence de matières organiques. L'humidification se fait par ascension capillaire à partir d'un plan d'eau constant. L'évaporation est limitée en maintenant l'atmosphère saturée en surface.

L'humidité et la température étant fixes ou variant dans de faibles amplitudes, nous avons fait varier le pH et la position de la matière organique. Elle est disposée en surface ou mélangée à la terre sur toute la hauteur de la colonne, dans la moitié supérieure ou dans la moitié inférieure.

Les méthodes d'évaluation de l'activité des animaux sont différentes selon le groupe mis en élevage, car l'effet mécanique produit sur la terre dépend de la taille. Dans ce cas des Lombricides, le réseau de galeries et les turricules, formés progressivement, servent à apprécier leur activité en fonction du temps. Pratiquement la longueur des galeries apparentes sur la périphérie de l'élevage et sur les sections transversales sont mesurées selon une technique qui sera décrite ultérieurement.

Interprétation des résultats. — L'activité des Lombricides varie en fonction du pH et de la matière organique. Elle s'évalue. soit globalement en tenant compte de la longueur des galeries sur toute la hauteur de l'élevage, soit par zone en fonction de la profondeur.

pH : *Allolobophora icterica* Savigny ([3]) récolté dans un sol à pH 7 tolère des pH de 4,2 à 8, mais son activité globale est près de trois fois plus importante à pH 8 qu'à pH 4,2. Si l'on attribue l'indice 100 à la longueur du réseau de galeries construit à pH 7 (pH de la terre d'origine) l'activité à pH 8 passe à 162, elle tombe à 61 pour pH 6,8 et à 57 pour pH 4,2. Ces nombres représentent les moyennes de valeurs mesurées sur chaque série de répétitions correspondant aux mêmes valeurs de pH. La différence entre les pH extrêmes est significative au seuil 0,08.

Pour suivre l'activité en profondeur, l'observation nous a conduit à diviser les colonnes de terre en trois zones : supérieure, moyenne, inférieure. Au-dessus de la neutralité, l'activité de *A. icterica* diminue de 20 % de la zone supérieure à la zone moyenne, puis de 45 % de la zone moyenne à la zone inférieure. En dessous de la neutralité la chute d'activité est plus rapide, 45 % dans le premier cas, puis 100 % dans le second, c'est-à-dire qu'elle est nulle dans la zone inférieure. L'analyse de la variance montre une variation significative de l'activité en fonction de la profondeur et du pH et une interaction significative de ces deux facteurs au point 1 %.

La matière organique introduite dans les colonnes de terre à différents niveaux, conditionne l'activité globale de *A. icterica*. Celle-ci augmente en fonction du temps lorsque la matière est incorporée dans toute la hauteur de la colonne ou dans la moitié supérieure. Elle diminue rapidement si la matière organique est dans la moitié inférieure et progressivement si elle est en couverture.

Dans le milieu naturel, l'enfouissement des résidus organiques est une pratique courante en agriculture pour remettre en état les terres cultivées. L'activité de la faune et en particulier celle des Lombricides est stimulée par cet apport alimentaire lorsqu'il est incorporé dans la zone superficielle. Au contraire, la matière organique enfouie profondément est plus délaissée surtout s'il s'y installe un milieu anaérobie même temporaire nuisible à la faune.

L'intensité de cette activité varie aussi avec la profondeur selon la position de la matière organique. Le développement du réseau de galeries est maximal dans la zone supérieure lorsque la matière organique est incorporée sur toute la hauteur de l'élevage, sur la moitié supérieure ou en couverture. Il est maximal dans la zone moyenne lorsque la matière organique est dans la moitié inférieure. Dans tous les cas l'activité tombe de 9/10e environ dans la zone inférieure par rapport à la zone supérieure.

Pédogenèse. — Dans les conditions décrites ci-dessus l'activité des Lombricides joue sur les facteurs suivants : l'aération et la perméabilité du milieu sont améliorés par le réseau de galeries. La stabilité structurale de la terre augmente de 40 % par la construction de turricules de *Lumbricus herculeus* ([4]).

Ce fait est dû à la transformation des débris végétaux leur servant de nourriture et leur incorporation à la terre. Dans les turricules de vers la matière organique a une structure colloïdale, visible au microscope électronique, caractérisée par des granules en chaîne associées à l'argile, à l'état de complexe argilohumique ([5]). Il conditionne les réserves en éléments minéraux échangeables, indispensables à la nutrition végétale.

En milieu anaérobie, les galeries creusées par les Lombricides se tapissent de manchons continus de couleur rouille, noire ou blanche.

Dans le premier cas la matière organique en fermentation provoque dans la terre de l'élevage la solubilisation du fer et l'apparition de taches

bleu verdâtres dues au fer-ferreux caractéristiques du « gley » [1]. Il précipite en fer ferrique et s'oxyde au contact de l'air des galeries en un manchon rouille de 2 à 3 mm.

Dans les élevages contenant 1 % de farine de luzerne un manchon noirâtre de 1 mm environ se forme sur la paroi interne des galeries concentriquement au précédent. Il est constitué par un mélange de matière humique noire et de terre initiale (horizon B d'un sol de limon). En plaques minces au microscope polarisant, les minéraux du bord interne de ce manchon sont orientés parallèlement à la galerie alors que ceux de la terre avoisinante ont une orientation quelconque. La teneur en carbone de la terre de ces parois est supérieure environ de 35 % à celles des zones non travaillées [5]. Mélange de terre et de débris végétaux digérés, ce manchon est construit par le vers au moment du creusement de la galerie à l'aide de substances issues de son tube digestif. Son origine est biologique alors que celle du manchon rouille est physicochimique.

En présence de 1 % de $CaCO_3$ en poudre mélangée à la terre, cette paroi interne des galeries est tapissée d'un manchon blanc de $CaCO_3$. Celui-ci peut avoir deux origines : soit produit par le métabolisme du vers, soit par précipitation chimique. Le CO_2 issu des zones en fermentation peut transformer le $CaCO_3$ en bicarbonate soluble. Au contact de l'air des galeries il reprécipite sous forme d'un manchon blanc pulvérulent. Selon les conditions d'expérience un ou plusieurs manchons peuvent être présents à la fois au même endroit. L'étude de l'origine de cette formation est en cours.

CONCLUSION. — La méthode a servi à l'élevage de Lombricides et de Collemboles, elle sera par la suite utilisée pour d'autres groupes. Une première phase permet de suivre l'installation d'une espèce déterminée dans un milieu artificiel défini et de mesurer son activité en fonction d'un facteur précis. Elle peut intéresser dans ce sens les zoologistes et les écologistes. La seconde phase rend compte de la participation de l'espèce élevée à la formation et à l'évolution d'un sol. Elle peut intéresser les pédologues.

Cette méthode semble capable de fournir un certain nombre de précisions sur le comportement de la faune du sol, on peut envisager son utilisation systématique et l'ensemble des résultats constituerait alors un nouveau chapitre de la connaissance du sol, la Pédozoologie expérimentale.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) R. BÉTRÉMIEUX, *Thèse An. Agr.*, 1951, p. 193-295.

(2) C. JEANSON-LUUSINANG, *Butterworths publications*, Londres, 1958.

(3) *A. icterica* d'après SAUSSEY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2897; *Eophila icterica* d'après TETRY, *Thèse*, Nancy, 1939.

(4) C. JEANSON-LUUSINANG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3041.

(5) C. JEANSON-LUUSINANG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3500.

(*Laboratoire d'Études de Techniques culturales, C. N. R. A., Versailles.*)

MYCOLOGIE. — *La notion de dominance apicale chez* Phialophora atra *v. Beyma*. Note (*) de M. **Jean-Paul Larpent**, présentée par M. Roger Heim.

Le mycélium jeune du *Phialophora atra* v. Beyma montre une dominance apicale typique répondant aux critères établis sur les plantes supérieures : l'axe principal croît plus vite que les ramifications qu'il porte et sa décapitation conduit à une accélération immédiate ou retardée de leur vitesse d'allongement. Lorsque le sommet régénère il est incapable d'établir une nouvelle préséance.

Certains auteurs [Chevaugeon ([1]), Henderson Smith ([2])] ont montré que sur le mycélium en croissance des Champignons, se distingue un axe principal portant des ramifications moins développées que lui-même. Il apparaît ainsi une dominance axiale et un système hiérarchisé de rameaux analogues à celui existant chez les plantes supérieures. Rarement cependant, la démonstration a été apportée qu'une dominance apicale était à l'origine de cette hiérarchie de rameaux.

Or une dominance apicale chez les végétaux supérieurs se définit par :

a. une vitesse de croissance différente de l'organe dominant et des organes dominés. La dominance parfaite est le blocage complet de ces derniers ;

b. une reprise ou une accélération de la croissance des organes dominés après ablation de l'organe dominant.

Nous avons pu prouver que le mycélium jeune de *Phialophora atra* v. Beyma répondait à ces critères :

Des phialospores sont ensemencées en chambre de Van Tieghem sur milieu gélosé à 12 °/₀₀ avec 10 °/₀₀ de malt. La croissance est observée au bout de 36 h de culture à 22° sous le microscope (G × 200). Pour éviter d'avoir à tenir compte des interrelations complexes entre les axes multiples naissant de la spore, nous avons fait les observations lorsque les axes les plus rapides ont atteint une vitesse d'allongement constante.

1. La figure 1 permet de comparer la vitesse de croissance de ces filaments avec celle des ramifications qu'il porte. L'apparition de ces dernières se fait à une distance à peu près constante du sommet (225 μ). Leur espacement est de 135 μ. Ce résultat est choisi parmi beaucoup d'autres.

Par exemple sur 16 axes observés, 48 ramifications sur 55 sont dominées par l'axe qui les porte. Les sept autres ont une croissance inférieure à celle de l'axe, bien que ce phénomène soit alors beaucoup moins net.

En général, pendant une période d'une demi-heure, l'allongement de l'axe est en moyenne deux fois plus élevé que celui des ramifications : 26 à 42 μ contre 10 à 16 μ pour les ramifications.

Or dans les systèmes de rameaux des plantes supérieures telles que *Cicer arietinum* L. et *Bidens pilosus* L. les différences ne sont pas plus marquées.

2. La figure 2 montre l'effet de la décapitation de l'axe sur la croissance des ramifications latérales. Il s'agit ici encore d'un exemple parmi de nombreux résultats positifs. Les réponses aux ablations du sommet sont plus ou moins petites, mais toujours de même sens.

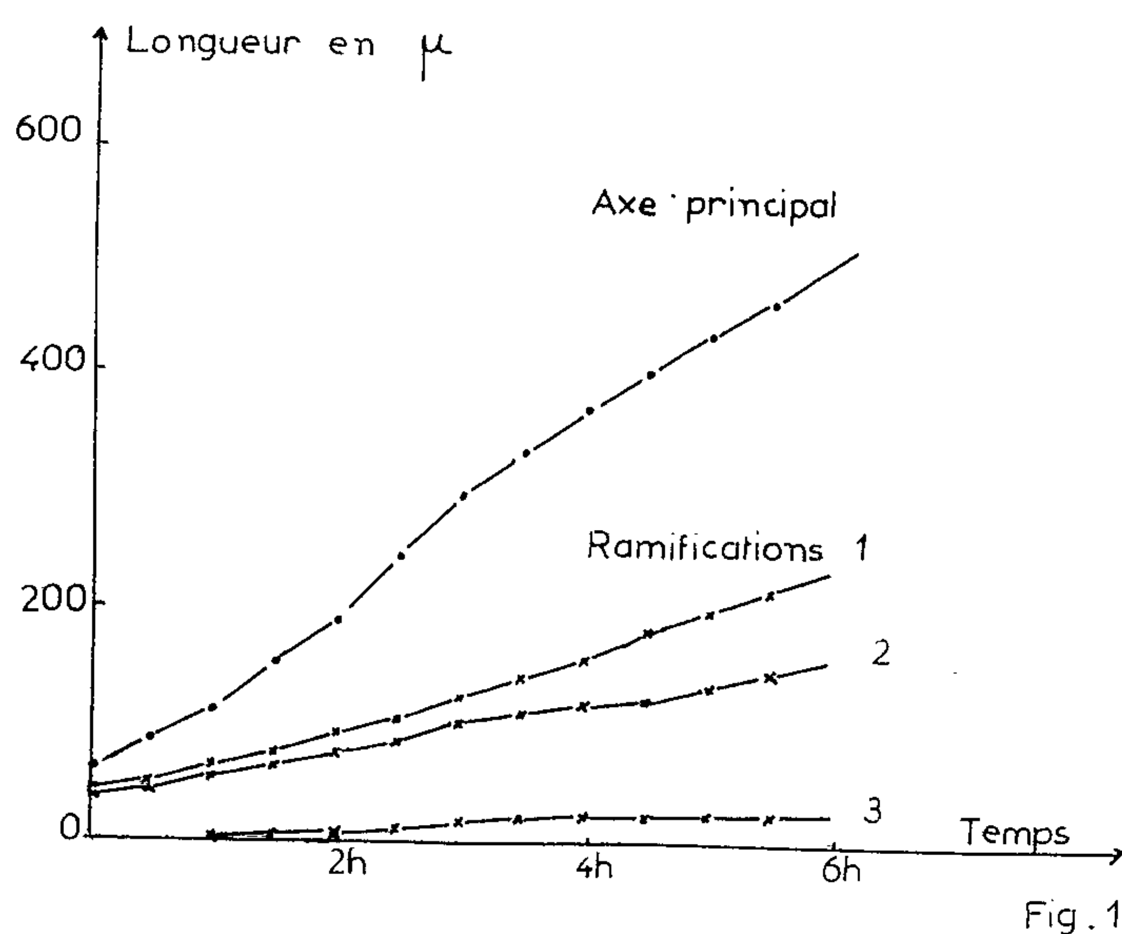


Fig. I. — *Phialophora atra* v. Beyma :
croissance comparée de l'axe principal et de ses trois premières ramifications.

L'allongement de la ramification n° 2 est devenu plus rapide dès la décapitation. Le rythme de croissance depuis 4 h environ était de 1 par heure; pendant l'heure qui a suivi l'opération il fut de 12. Ce rythme s'est maintenu ensuite jusqu'à la fin de l'expérience.

Au contraire la ramification n° 1 réagit de manière quelque peu différente : durant la première heure après la décapitation elle conserve sensiblement sa vitesse initiale de croissance, mais ensuite elle acquiert un rythme nouveau, nettement plus élevé, qu'elle conservera de même jusqu'à la fin de l'expérience.

Nous avons fréquemment observé ces deux types de comportement sans pouvoir affirmer que les ramifications les moins inhibées sont celles qui réagissent le plus tardivement.

Parfois aussi, sans doute à la suite de l'opération, l'allongement de certaines ramifications ralentit temporairement, ce qui ne les empêche pas de présenter par la suite l'accélération habituelle.

3. La levée de dominance se manifeste lorsque le sommet reste dans l'état où l'a laissé l'opération. Mais presque toujours il régénère apicalement

un nouveau filament. Celui-ci est cependant incapable de dominer à nouveau les ramifications latérales favorisées par l'ablation. Une utile comparaison peut être faite avec le comportement des plantes supérieures : lorsque des ébauches ont échappé temporairement à une dominance, il devient très difficile sinon impossible de les inhiber (Went et Thimann) (3).

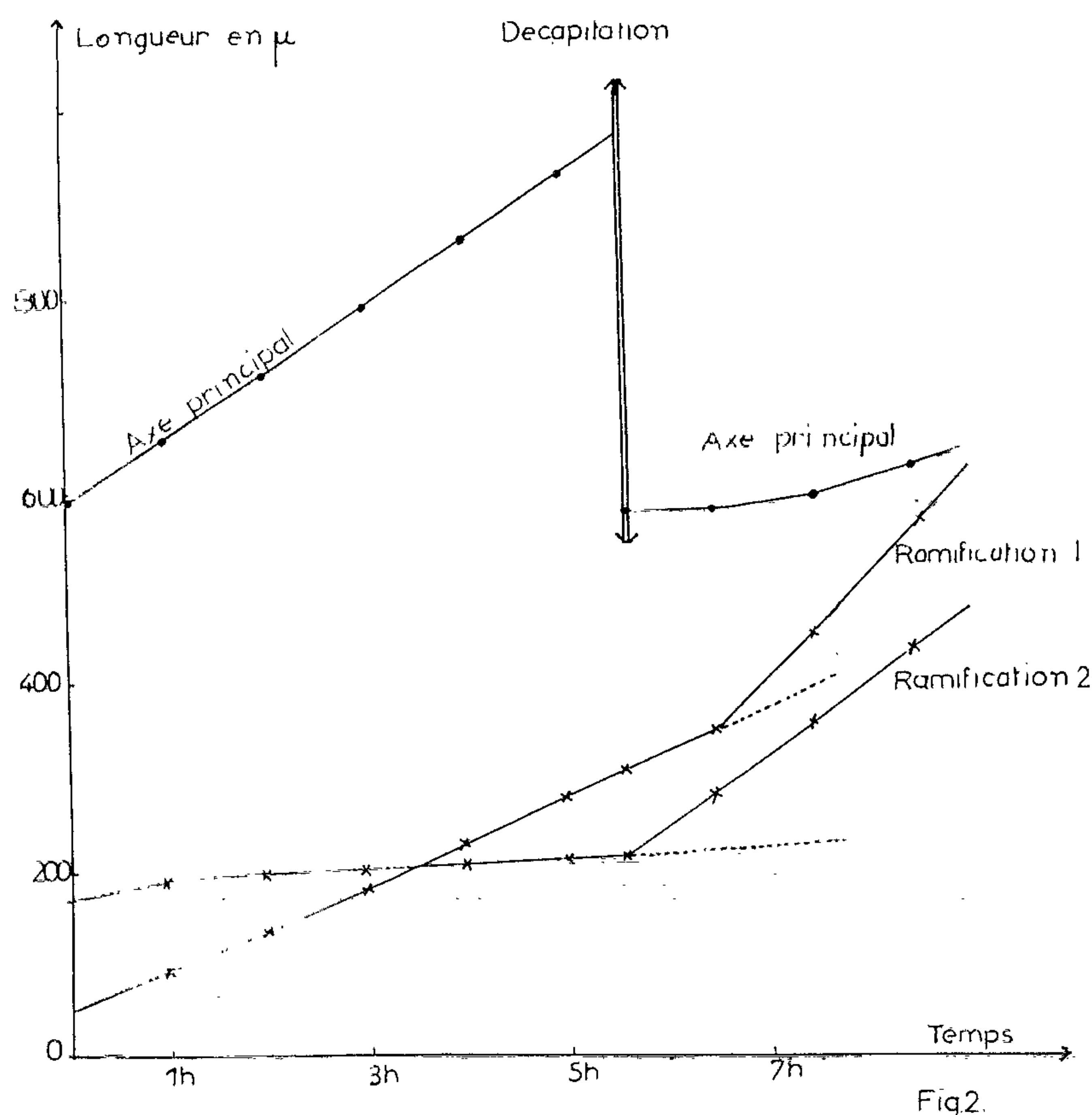


Fig. 2. — *Phialophora atra* v. Beyma : effet de la décapitation de l'axe sur la croissance des ramifications.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1381.

(2) J. M. B., CH. B. HENDERSON SMITH, *The new Phytol.*, 23, n° 2, avril 1924.

(3) F. W. WENT et K. V. THIMANN, *Phytohormones*, New York, 1937.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

MYCOLOGIE. — *Description d'un nouvel agent de Maduromycose,* Neotestudina rosatii, *n. gen., n. sp., isolé en Afrique.* Note (*) de MM. **Gabriel Segretain** et **Pierre Destombes**, présentée par par M. Jacques Tréfouël.

Neotestudina rosatii n. gen., n. sp., agent de mycétomes du pied a été isolé en Somalia en 1960. Les caractères histologiques de ses grains sont spécifiques. En culture des formes sexuées ont été obtenues : les asques globuleux disséminés dans le périthèce contiennent huit ascospores bicellulaires.

Le nom de mycétome s'applique à un syndrome clinique bien déterminé : il s'agit de pseudo-tumeurs inflammatoires habituellement polyfistulisées où les parasites filamenteux sont rassemblés en « *grains* ». Il est très remarquable que ce syndrome soit dû à plusieurs agents pathogènes de natures très diverses. En effet, les mycétomes à germes aérobies peuvent être provoqués, soit par cinq Actinomycètes appartenant aux genres *Nocardia* ou *Streptomyces*, soit par au moins huit champignons (en ne dénombrant que les parasites retrouvés dans plusieurs cas de mycétomes) qui se classent de la façon suivante :

Parmi les champignons imparfaits, *Monosporium* et *Cephalosporium* (deux espèces) sont des Mucédinées, « *Madurella* » (deux espèces) et *Phialophora* des Dématiées, et *Pyrenochæta* une Sphæropsidale; parmi les Ascomycètes, *Allescheria*, dont l'espèce *boydii* est, selon Emmons, la forme sexuée de *Monosporium apiospermum*, est une Aspergillacée; enfin *Leptosphæria* est un Pyrénomycète de l'ordre des Sphæriales.

Tous ces agents de mycétomes ont un pouvoir pathogène expérimental très faible ou nul.

La reconnaissance du caractère pathogène et non saprophytique de la souche isolée en culture, reposera donc sur deux critères strictement liés :

— les conditions d'isolement;

— les caractères spécifiques du grain.

Il est souhaitable, en outre, que le même champignon soit retrouvé dans plusieurs cas de mycétomes.

Lors d'une enquête sur les mycétomes entreprise à Mogadiscio (Somalia) par le Docteur L. Rosati, un champignon nouveau a été isolé chez deux malades atteints de lésion du pied. Les grains ensemencés ont fourni dans le premier cas (M.10) dix-neuf cultures pures du champignon et une trentaine dans le second (M.33). C'est ce dernier isolement qui servira d'holotype.

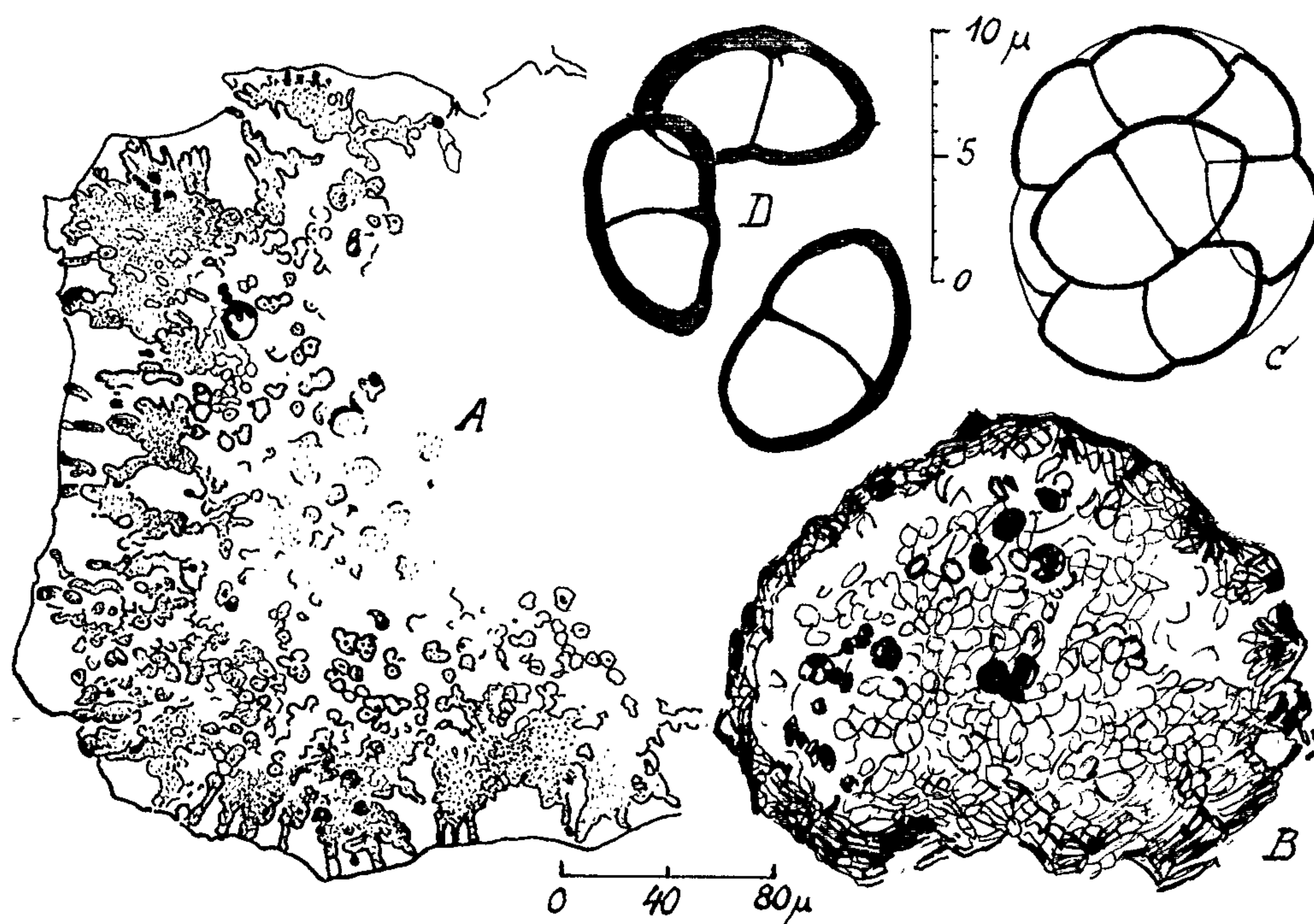
Grain : blanc brunâtre, forme arrondie, 0,5 à 1 mm de diamètre, consistance molle.

Caractères histologiques spécifiques (coupe BA. 1821, Institut Pasteur) : Forme généralement polyédrique et d'un diamètre de 300 à 600 μ; feutrage fongique abondant, actif dans le tiers externe du grain et riche en matériel nucléaire : les filaments septés,

hyalins, minces à la périphérie, deviennent globuleux, puis s'isolent vers l'intérieur, formant alors des vésicules. Au centre, éléments fongiques altérés. Partie active du feutrage incluse dans un ciment homogène, non pigmenté et qui forme les arêtes externes du grain. Ce ciment, par son aspect et sa situation périphérique, est un élément majeur de détermination histologique de ce grain blanc fongique.

Cultures. — *Caractères culturaux :* sur gélose glucosée de Sabouraud, colonie à croissance lente : masse mycélienne compacte, brune, plus ou moins aplatie, sillonnée de rides, couverte d'un feutrage filamenteux ras, gris brun clair presque blanc par places.

Sur pomme de terre-carotte ou farine de maïs des périthèces noirs, clos, sphériques, 350 μ de diamètre, exceptionnellement composés, apparaissent dans le milieu, rarement à la surface, après 24 jours de culture à 30°.



Neotestudina rosatii : A. Coupe d'un grain dans les tissus : ciment périphérique, avec filaments radiaires devenant vésiculeux et s'altérant vers le centre du grain; B. Coupe d'un périthèce obtenu en culture. Asques sombres dispersés parmi des vésicules et des filaments; C. Asque renfermant des ascospores; D. Ascospores bicellulaires à parois épaisses.

Périthèce : surface à peu près lisse. Paroi formée de filaments bruns, enchevêtrés; par transparence elle est constituée par des masses opaques, circulaires, ovales ou allongées, réunies par des filaments rayonnant autour de ces masses; doublée en dedans par une couche de filaments hyalins et enchevêtrés.

Asques globuleux, 13 μ de diamètre, à paroi hyaline et persistante, contenant huit ascospores disséminées dans un feutrage assez lâche de filaments ramifiés et de vésicules sphériques. Ascospore légèrement arquée, 11 × 4,5 μ, formée de deux cellules coniques à angles arrondis, opposées par leur base et entourées d'une membrane brune, lisse, à double contour.

Caractères physiologiques : vitesse de croissance à peu près la même à 37 et à 30°, nettement retardée à 22°; lactose mal utilisé.

Par ses asques dispersés à l'intérieur du périthèce le champignon doit être classé dans la famille des *Aspergillacées*, ordre des Plectascales.

Avec ses ascospores bicellulaires brunes il est à rapprocher du genre *Testudina* Bizzozero, créé pour une espèce saprophyte isolée du sol à Padoue. Il se distingue cependant de ce genre par des périthèces inclus et non superficiels, dont la paroi ne se rompt pas en fragments pentagonaux, et par des asques globuleux et non en forme de clous. Il se distingue de l'espèce *T. terrestris* Bizzozero, par ses ascospores à cellules coniques à parois lisses et non aspérulées.

Cependant pour rappeler la très grande analogie de notre champignon avec le genre *Testudina*, nous proposons de créer pour lui le genre *Neotestudina* n. gen. :

Perithecia sparsa vel raro gregaria, sæpius immersa, globosa, astoma; peridio carbonaceo, subnudo, pelluciditate quamdam similitudinem cum testa Testudinis offerente; ascis globosis, in perithecia sparsis, octosporis; sporidia ellipsoidea monoseptata, fuliginea.

Ce nouveau genre ne comporte jusqu'ici qu'une espèce, elle aussi nouvelle, que nous proposons de dédier au Docteur L. Rosati, car c'est lui qui le premier a obtenu la culture du champignon et nous a envoyé le matériel de cette étude.

Neotestudina rosatii, n. sp. : *Mycelio bruneo plus minus obscuro, peritheciis* 0,20-0,50 mm, *sparsis vel raro gregariis, sæpius immersis in medio geloso, globosis, subnudis, pellucididate quamdam similitudinem cum testa Testudinis offerente; ascis globosis,* 11-15 μ *diam. in perithecia sparsis, octosporis; sporidiis ellipsoideis,* 11 × 4,5 μ *monoseptatis, utrinque conis cum rotundatis summis, fuligineis, levibus.*

Hab. Ex albis granis cum circumlata intrita, repertis in humanis mycetomis tumoribus, in Africa.

Les archives du laboratoire d'Anatomie pathologique de l'Institut Pasteur hébergent des coupes de mycétomes dont les grains ont des structures très voisines de celles de *N. rosatii*. Ce sont tous des mycétomes du cuir chevelu qui proviennent :

1° de Guinée (ex française), référence L.73 (1945, Dr Jonchère, Institut Pasteur, Dakar);

2° du Sénégal, référence Z.480 (1959, Dr Camain, Institut Pasteur, Dakar);

3° du Sud Cameroun, référence BA.386 (1960, Dr Blaché, Institut d'Hygiène, Douala) (²).

En outre, un mycétome, toujours du cuir chevelu, a été décrit en 1959 par R. Vanbreuseghem et coll. (³). Les grains sont à rapprocher des nôtres, sans leur être absolument semblables; leurs cultures malheureusement sont restées stériles.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(¹) Bizzozero, *Atti Istit. Veneto*, 6e série, 3, 1885.

(²) R. Blaché, P. Destombes et Olga Nazimoff, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 54, 1961, p. 56-63.

(³) R. Vanbreuseghem et M. Vandeputte, *Ann. Soc. belge Med. Trop.*, 39, 1959, p. 227-238.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Orchidacées. Développement de l'embryon chez le* Masdevallia Veitchiana *Reichb.* Note (*) de Mlle **Yvonne Veyret**, présentée par M. René Souèges.

Le *Masdevallia Veitchiana* Reichb. appartient à la même tribu que le *Cœlogyne Parishii.* Chez ces deux espèces l'embryon se développe aux dépens de la cellule apicale du proembryon bicellulaire. Mais, par les processus embryogéniques, le *Masdevallia* se range dans la première période du système, tandis que le *Cœlogyne* se rattache à la deuxième période.

D'après la classification de R. Schlechter (1), le genre *Masdevallia,* se place dans la série des *Acranthæ*, tribu de *Kerosphæreæ*, sous-tribu des *Pleurothallideæ.* Il y a quelques années, nous avons fait connaître l'embryogénie d'une espèce d'*Acranthæ*, le *Cœlogyne Parishii* Hook (2) de la sous-tribu des *Cœlogyneæ*, et nous avons démontré que ce *Cœlogyne* se range dans la série A' de la deuxième période de la classification embryogénique. Il n'y a aucun autre travail d'embryogénie proprement dite qui ait été réalisé chez le *Acranthæ.*

Le *Masdevallia Veitchiana* Reichb. suit un développement embryonnaire différent de celui du *Cœlogyne* et présente des caractéristiques bien particulières. Sa tétrade est une tétrade première en A_2 (*fig.* 3); les quadrants, formés à partir des deux cellules de l'étage *ca* issu de la cellule apicale, sont toujours répartis sur deux étages en deux dyades superposées (*fig.* 5 et 6). La taille des noyaux des cellules des étages *l* et *l'* des figures 7 à 9 démontre également bien leur origine à partir de blastomères groupés en deux dyades superposées. Cette disposition des quadrants se retrouve chez d'autres Orchidacées [*Angræcum distichum* Lindl. (3), *Platycoryne paludosa* Rolfe (4)], mais elle y est toujours accompagnée de formes avec quadrants séparés par cloisons méridiennes ou groupés en tétraèdre.

Les octants qui résultent de la segmentation des quadrants sont répartis sur deux étages, *l* et *l'*. Durant toute cette période, au cours de laquelle, à partir de la tétrade, se sont formés, d'abord les quadrants, ensuite les octants, les cellules *m* et *ci* sont demeurées indivises; elles vont d'ailleurs rester dans cet état jusqu'à la fin du développement du proembryon, à quelques rares exceptions près, la cellule *m* pouvant donner naissance à deux blastomères juxtaposés (*fig.* 17 et 18).

Les premiers cloisonnements des octants supérieurs, *l*, paraissent toujours devoir être transversaux (*fig.* 11 à 20), si bien qu'on assiste à la séparation de *l* en deux nouveaux étages : en premier lieu, un étage supérieur où les premières divisions sont, soit transversales, soit tangentielles (*fig.* 17 *à droite*, 21 *à gauche*, 22, 23 *à droite*, 24) et ensuite transversales et longitudinales (*fig.* 25 à 27); en second lieu un étage inférieur avec segmentations transversales et longitudinales (*fig.* 14, 16 à 27). Les octants infé-

rieurs, *l′* procèdent également par divisions longitudinales et transversales, comme le démontrent les figures 11 à 27.

Lorsque le proembryon est formé de quatre à cinq assises cellulaires pour *l* et de trois à quatre pour *l′* (*fig.* 26), les cellules de *l′* augmentent considérablement de taille, celles de *l* s'accroissent également, mais beaucoup moins, et se divisent encore par quelques cloisons longitudinales; la cellule *ci* disparaît, seule la cellule *m* ou ses deux cellules filles persistent. Ainsi se constitue, dans la graine mûre, un embryon ne dépassant pas un état rudimentaire.

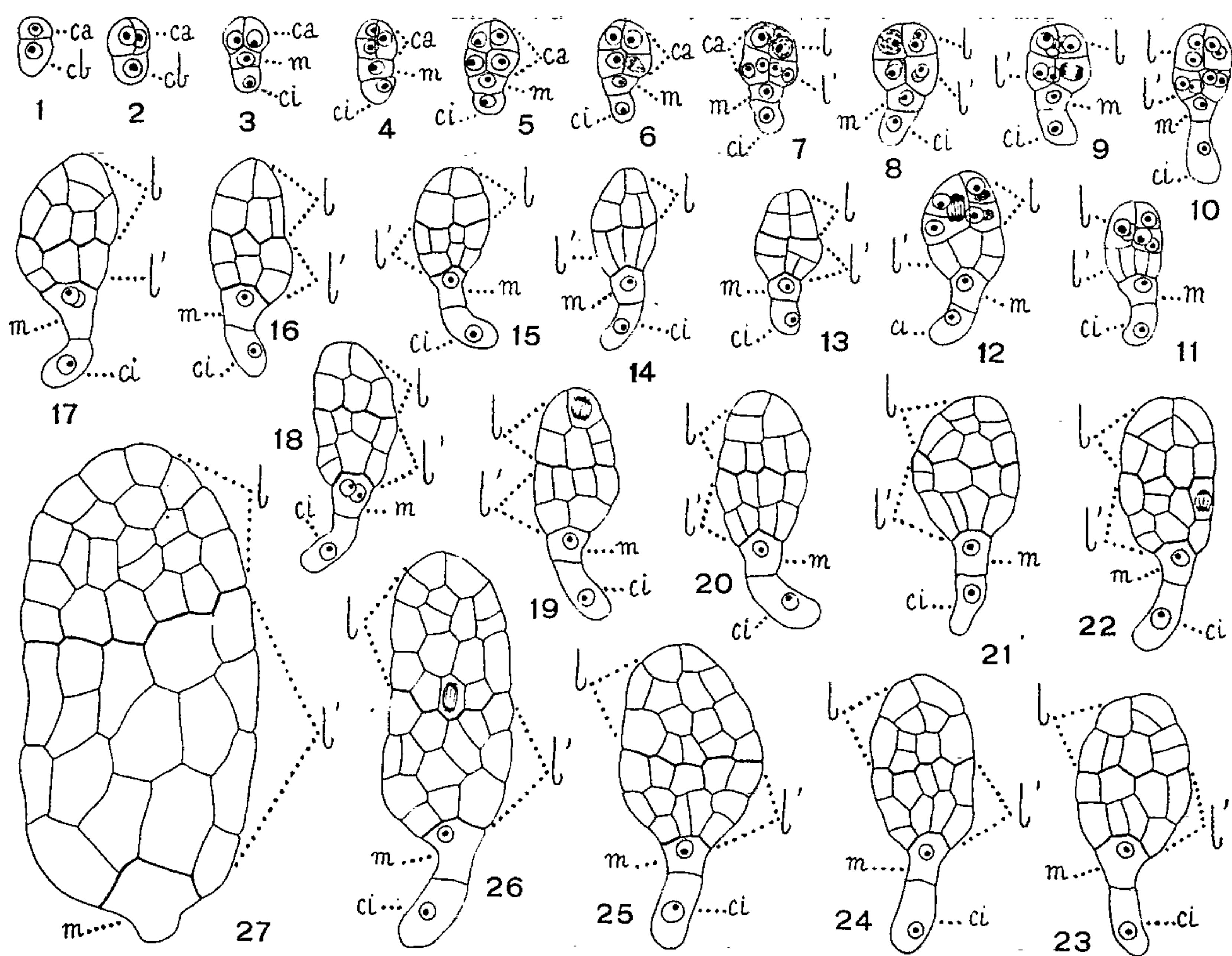


Fig. 1 à 27. — *Masdevallia Veitchiana* Reichb. — Les différents stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *l*, octants supérieurs et *l′*, octants inférieurs. (G × 295.)

Chez le *Masdevallia Veitchiana* Reichb., deux faits sont particulièrement intéressants : 1° la disposition des quadrants en deux dyades superposées; 2° le faible développement de la cellule basale qui n'engendre que deux blastomères *m* et *ci*, ne subissant plus en général de nouvelles segmentations. Il résulte de cette deuxième observation que l'embryon proprement dit dans la graine mûre, se développe uniquement aux dépens de la cellule apicale. Chez le *Cœlogyne Parishii* Hook., l'embryon proprement dit est également constitué par les deux cellules supérieures, juxtaposées, de la

tétrade, mais d'une tétrade *seconde*. Il était intéressant de souligner, après une première ressemblance, la différence fondamentale qu'offre le développement embryonnaire de ces deux espèces appartenant à un même grand groupe des Orchidacées; elles occupent deux cases qui se superposent dans les deux premières périodes du système embryogénique.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) *Notizbl. bot. Gart. und Mus.*, Berlin-Dahlem, 9, 1926, p. 563-591.

(2) Y. VEYRET, *Comptes rendus*, 247, 1959, p. 656.

(3) Y. VEYRET, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 105, 1958, p. 227-230.

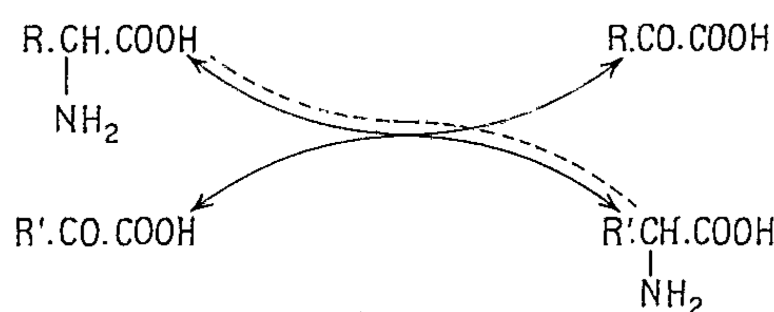
(4) Y. VEYRET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1116.

(Office de la Recherche scientifique et technique Outre-mer, C. T. A. T., Nogent-sur-Marne, Seine.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme azoté des Gymnospermes. Mise en évidence de réactions de transamination dans les plantules de* Pinus pinea *L.* Note (*) de M. **Yves Guitton**, présentée par M. Raoul Combes.

Les cotylédons des plantules de *Pinus pinea* L. présentent la propriété de catalyser la formation de différents acides aminés à partir des acides cétoniques ou aldéhydiques correspondants. L'asparagine peut servir de donneur du groupe amino. Les acides aminés formés ont été dosés à l' « *amino-acid analyzer* » de Beckman.

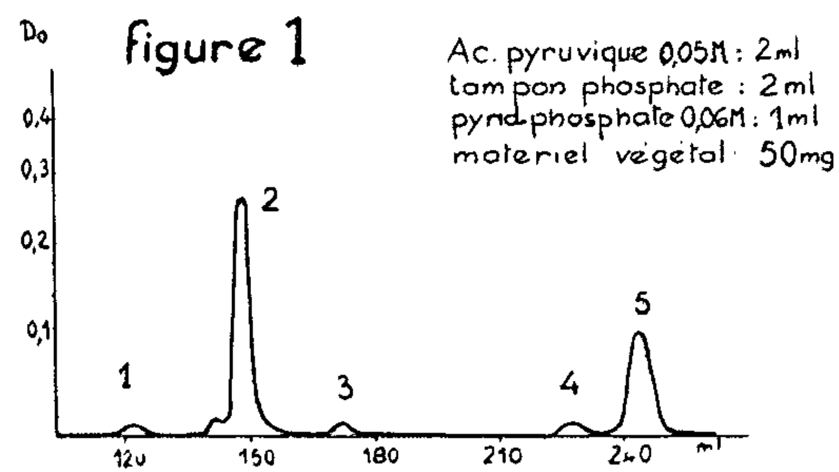
Depuis la découverte par Braunstein et Kritzmann [1], en 1937, de l'existence, chez les animaux, d'un transfert intermoléculaire enzymatique du groupe amino, de nombreux auteurs se sont attachés à dégager l'importance de ce processus chez les êtres vivants. Chez les végétaux, Albaum et Cohen [2] le signalent dans les plantules d'Avoine et Rautanen [3] dans celles de Pois. Leonard et Burris [4], dans un travail d'ensemble portant sur de nombreuses espèces, montrent qu'il s'agit d'une propriété très répandue. Néanmoins, il précisent que les possibilités de transamination des tissus dépendent de leur teneur en protéines et qu'en particulier, les feuilles de Pin, pauvres en ces constituants, ne présentent aucune activité de transminase.

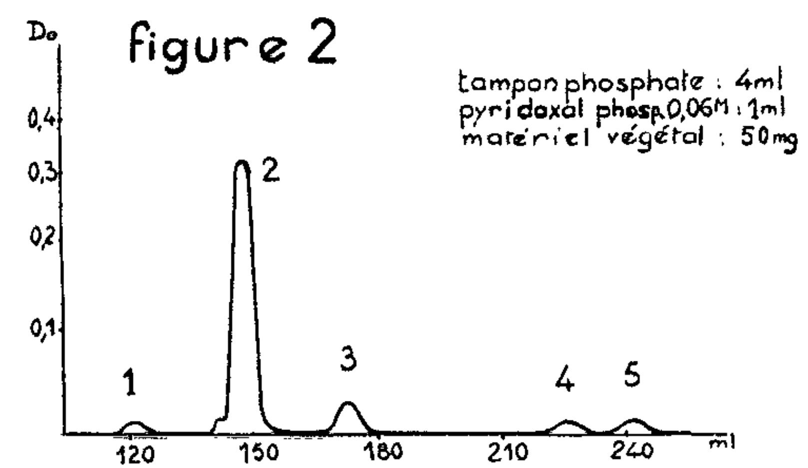


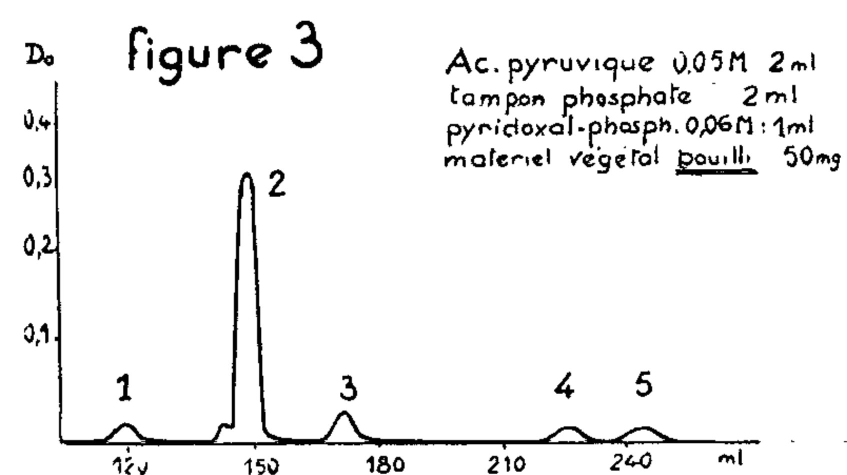
Dans cette Note je me propose de montrer l'existence d'un processus de transamination enzymatique dans les cotylédons de *Pinus pinea* L.

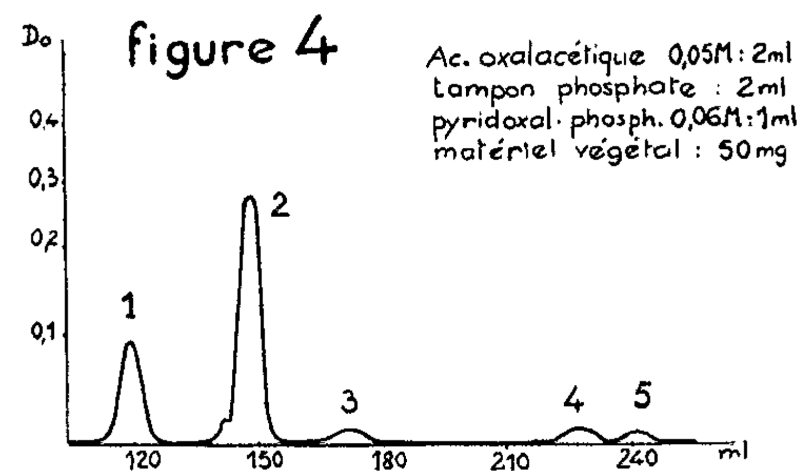
Le matériel enzymatique est constitué par les cotylédons de plantules de *Pinus pinea* âgées de 27 jours, séchés sous vide sur chlorure de calcium puis finement broyés. On place au bain-marie, pendant 6 h, des tubes contenant 2 ml d'acide pyruvique 0,05 M de pH 8,0; 1 ml de pyridoxal phosphate 0,006 M de pH 8,0; 2 ml de tampon phosphate-soude de pH 8,0; 50 mg de matériel végétal et deux gouttes de toluène. La réaction est arrêtée par l'addition de 2 ml d'acide trichloracétique à 10 %. Après centrifugation, on prélève 1 ml de liquide surnageant qu'on étend à 10 ml avec du tampon citrate de pH 2,2. On introduit sur les colonnes de l' « *amino-acid analyzer* » 2 ml de cette solution. Deux essais témoins complètent l'essai principal; dans l'un la solution d'acide cétonique est remplacée par 2 ml de tampon de pH 8,0, dans l'autre le matériel végétal a été au préalable porté à 100° pendant 30 mn afin de détruire les enzymes. Pour ces essais, je n'a

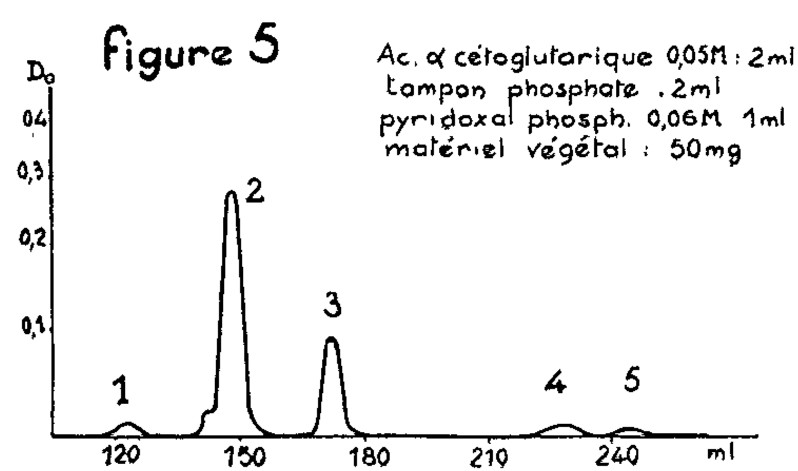
jamais constaté la formation d'amino acide (*fig.* 2 et 3). Par contre, dans l'essai principal, il y a apparition d'alanine et disparition concomitante

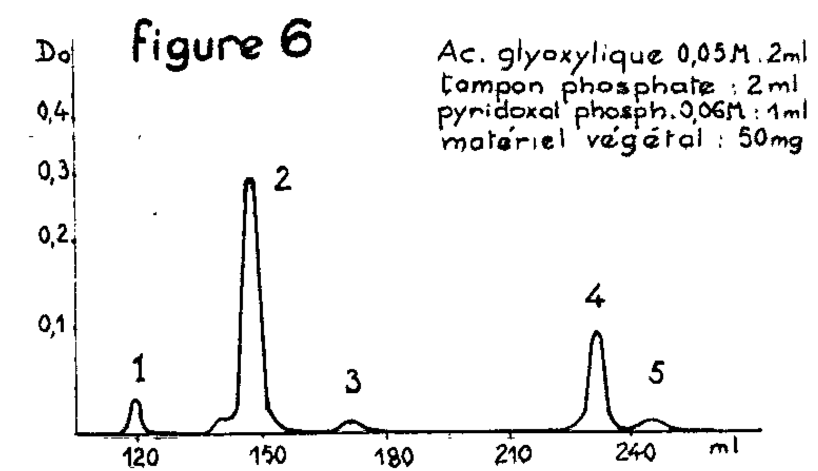






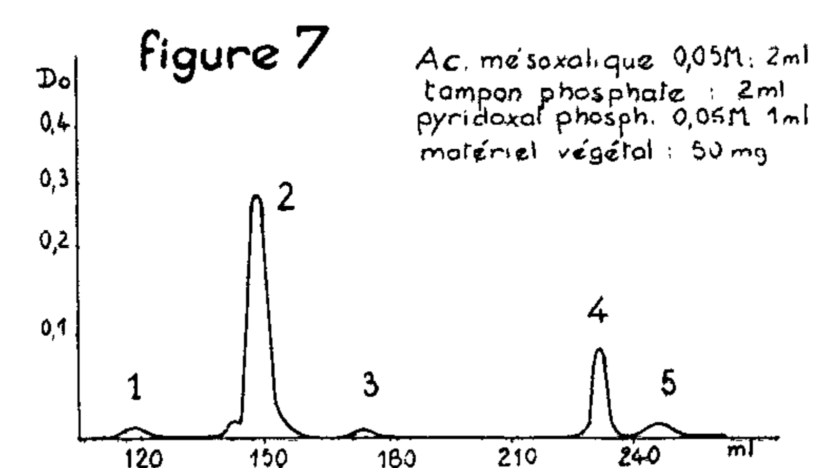






Nomenclature :

1.– Acide aspartique
2.– Asparagine + Glutamine
3.– Acide glutamique
4.– Glycocolle
5.– Alanine



d'acide glutamique et d'une partie des amides normalement apportées par le matériel végétal (*fig.* 1). En outre, la quantité d'ammoniac présent,

après et avant l'incubation, reste inchangée et l'on n'observe pas de variations dans les teneurs des autres aminoacides.

Quantitativement, la disparition d'acide glutamique observée ne suffit pas à expliquer la formation de l'alanine. Il faut donc penser que les amides participent également à la synthèse de cet aminoacide, comme ceci a été envisagé par Meister et Tice ([5]) chez les animaux. Cette hypothèse a été vérifiée avec une préparation enzymatique résultant de la précipitation acétonique d'un extrait, exempt de débris cellulaires, obtenu par centrifugation à 20 000 g d'un homogénéisat de cotylédons de *Pinus pinea*. Cette préparation catalyse la transamination asparagine-acide pyruvique.

D'autres acides cétoniques et l'acide glyoxylique ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales. En présence d'acide oxalacétique, il se forme de l'acide aspartique (*fig.* 4); avec l'acide α-cétoglutartque, de l'acide glutamique (*fig.* 5); à partir de l'acide glyoxylique on obtient du glycocolle (*fig.* 6).

L'acide mésoxalique (*fig.* 7) conduit également au glycocolle. La réaction paraît plus complexe et suppose une décarboxylation de l'acide mésoxalique ([6]).

(*) Séance du 20 novembre 1961.
([1]) A. E. Braunstein et M. G. Kritzmann, *Enzymologia*, 2, 1937, p. 129.
([2]) H. G. Albaum et P. P. Cohen, *J. Biol. Chem.*, 149, 1943, p. 19.
([3]) N. Rautanen, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, série A, II, 33, 1948.
([4]) M. J. K. Leonard et R. H. Burris, *J. Biol. Chem.*, 170, 1947, p. 701.
([5]) A. Meister et S. V. Tice, *J. Biol. Chem.*, 187, 1950, p. 173.
([6]) G. Brunel-Capelle, *Thèse Doc. Sc. nat.*, Paris, 1955.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'oligoélément zinc sur la synthèse de quelques aminoacides dans les feuilles de Pois* (Pisum sativum). Note de MM. **Didier Bertrand**, **André de Wolf** et **Lazare Silberstein**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Si conformément aux expériences de Reed, le pois est assez exigeant en zinc en ce qui concerne la production de graines, il n'en est pas du tout de même pour la plante elle-même. Le premier signe de carence pour la synthèse protéinique se traduit par un retard de synthèse de la phénylalanine et contrairement à l'*Aspergillus niger* où la synthèse du tryptophane était la première à être perturbée, le taux de cet aminoacide est pratiquement identique dans les protéines du pois, carencé en zinc ou non.

Que le zinc soit un oligoélément indispensable aux végétaux supérieurs, est une chose bien établie à l'heure actuelle. Dès 1935 H. Reed et J. Dufrénoy ([1]) étudiaient en Californie les effets d'une carence en zinc de cultures d'orangers, identifiée comme telle par Chandler et coll. en 1931 ([2]). Mais les mécanismes d'action du zinc chez les végétaux supérieurs restent encore pratiquement inconnus. Deux d'entre nous ayant eu l'occasion de démontrer le rôle de cet oligoélément dans la synthèse protéinique, dans celle de certains aminoacides et dans la chaîne des oses ([3]) pour l'*Aspergillus niger*, nous avons voulu voir s'il pouvait en être de même pour un végétal supérieur. Or en 1944 H. Reed ([4]) avait montré que pour le Pois (*Pisum sativum*) un taux de 100 µg de zinc par litre de milieu de culture conduisait à autant de graines qu'avec 500 µg, mais moins grosses et de moins bonne qualité. Avec moins de zinc, le développement des graines était généralement imparfait. Les graines de Pois étant riches en amidon, ceci permet de penser que le zinc intervient dans le métabolisme osidique de ce végétal. C'est la raison pour laquelle nous avons repris cette plante pour étudier le rôle possible du zinc sur le métabolisme protidique.

Une étude préliminaire effectuée, soit avec le milieu d'Arnon ([5]), soit avec un milieu imaginé par l'un de nous (D. B.) ([6]) nous ayant montré qu'avec la variété de Pois naine hâtive d'Annonay et sur milieu liquide aéré tous les deux jours, les cultures étaient meilleures qu'avec le milieu d'Arnon et aussi bonnes que sur divers supports solides, nous avons adopté cette technique sur milieu liquide, avec milieu D. B. qui diminuait les risques de contamination en zinc. Les protéines et les acides nucléiques des feuilles furent extraites suivant une technique mise au point à cette occasion et dérivant de celle employée par nous pour l'*Aspergillus niger* ([3]), ([7]), en y intercalant après le premier traitement à l'acide trichloracétique, un traitement destiné à enlever les pigments. Le zinc, les acides nucléiques, les protéines et les aminoacides furent ensuite dosés par les techniques déjà utilisées à propos de l'*Aspergillus niger*.

Une première culture a été réalisée dans des récipients en matière plastique (polyvinyle) entreposés dans une serre d'horticulture, à raison

de 1,9 l de milieu pour huit plantes et par pot (250 μg de zinc par litre pour les témoins). Un litre de milieu fut ajouté à chaque pot, en deux fois (à 28 et 45 jours) et 125 μg de zinc furent ajoutés aux témoins après 28 jours. Une brusque montée de température au début de juillet ayant entraîné des troubles pour tous les végétaux de la serre, dont nos Pois, cette première expérience a dû être interrompue avant la maturité des gousses. Une deuxième expérience fut alors mise en route le 4 août, dans des récipients en silice avec 1,3 l de milieu pour trois plantes. Vers le 4 septembre, il y eu encore quelques jours très chaud qui firent « couler » les fleurs. Mais le même nombre de plantes restèrent dans les deux lots et une deuxième floraison fut obtenue deux semaines plus tard. Au mois d'octobre la serre fut envahie d'Oïdium, obligeant à interrompre cette deuxième expérience.

Quoique n'ayant pas de ce fait le cycle complet de végétation, nous pouvons déjà tirer de ces essais des résultats particulièrement nets, qui résumés ici, seront développés dans une autre publication :

1° *Variations de teneur en zinc.* — Pour tous les échantillons, la quantité de zinc par plante, pour les racines, tiges et feuilles passe par un maximum au moment de la floraison, fait déjà observé depuis longtemps dans la nature, par Gabriel Bertrand. Mais si l'on rapporte les variations de quantité de zinc par rapport à la matière sèche, il y a ici décroissance continue dans tous les cas. L'addition de zinc aux témoins, au 28e jour, lors de la première expérience, décale évidemment cette décroissance mais n'influe que peu. Ce sont surtout les feuilles qui ont absorbé le zinc ajouté au cours d'expérience et, fait très remarquable, il ne semble pas possible d'abaisser à moins de 30 mg de métal au kilogramme sec la teneur en zinc des feuilles. En accord avec les résultats de Reed, les gousses des plantes carencées avaient un poids sec moindre et des graines plus petites que celles des plantes témoins.

Dans la première expérience, la teneur en zinc des milieux carencés, a subi des fluctuations, dues aux poussières de la serre, mais n'a jamais dépassé 30 μg/l, par contre ces mêmes poussières ont permis aux plantes carencées de renfermer jusqu'à 32 μg de zinc par plante (dont un peu plus de 5 apportés par la graine) contre un peu plus de 100 pour les témoins. Dans la deuxième expérience, en raison des précautions plus grandes prises pour éviter ces poussières, les plantes carencées n'ont renfermé qu'au plus 8,7 μg de zinc par plante. C'est d'ailleurs seulement pour cette deuxième expérience que le poids sec des plantes carencées fut un peu inférieur à celui des témoins (environ 10 %).

2° *Variations du poids des protéines.* — Le poids de protéines dans les feuilles suit dans le temps, les mêmes variations pour les témoins et pour les plantes carencées et se trouve pratiquement identique dans les deux cas. Il en est à peu près de même pour les acides nucléiques. C'est seulement pour le premier échantillon (30 jours) du deuxième lot que le poids de

protéines et d'acide ribonucléique est un peu abaissé pour les carencés.

3° *Aminoacides.* — Sur les dix aminoacides dosés dans les protéines des feuilles, les variations de teneurs les plus marquées sont relatives à la phénylalanine dont la synthèse suit la même courbe de variations en fonction du temps, pour les carencés et les témoins, mais se trouve décalée et en retard d'environ 8 jours pour le premier lot carencé et d'environ 20 jours pour le deuxième où la carence en zinc était beaucoup plus accentuée. Pour ce deuxième lot la synthèse de la tyrosine et du tryptophane est également retardée, mais en proportions moindres. Mais le pourcentage du tryptophane dans les protéines des feuilles reste pratiquement identique dans les témoins et dans les carencés. Il semble que la leucine, valine, proline, alanine, sérine et glycine puissent se comporter de façon analogue à la phénylalanine, mais à un degré moindre.

Conclusion. — Le Pois, végétal ayant une croissance relativement rapide, se comporte du point de vue du métabolisme d'une façon différente de la tomate, végétal de croissance beaucoup plus lente, où d'après Tsui [8], [9] la carence en zinc entraîne une diminution de synthèse du tryptophane et de la tyrosine, seuls aminoacides qu'il ait dosé dans l'extrait brut de feuilles. Le Pois diffère aussi des feuilles d'orangers.

(1) *Hilgardia*, 9, 1935, p. 113.

(2) *Proc. Amer. Soc. Sc.*, 28, 1931, p. 556.

(3) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2542; 247, 1958, p. 888; 249, 1959, p. 2237; 250, 1960, p. 2951; 252, 1961, p. 799 et 2613; 253, 1961, p. 1342.

(4) *Amer. J. Bot.*, 31, 1944, p. 193.

(5) *Voir* (8).

(6) Les détails paraîtront dans une autre publication.

(7) Le contrôle fait au microscope, montre la validité de la technique de broyage employée ici.

(8) Cheng Tsui, *Amer. J. Bot.*, 35, 1948, p. 170.

(9) *Physiologie Plantarum*, 12, 1959, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Un nouvel alcaloïde, isolé du* Rauwolfia vomitoria *Afz.*, *la* rauvanine, *isomère de la réserpiline.* Note (*) de MM. **Robert Goutarel**, **Michel Gut** et **Joseph Parello**, présentée par M. Marcel Delépine.

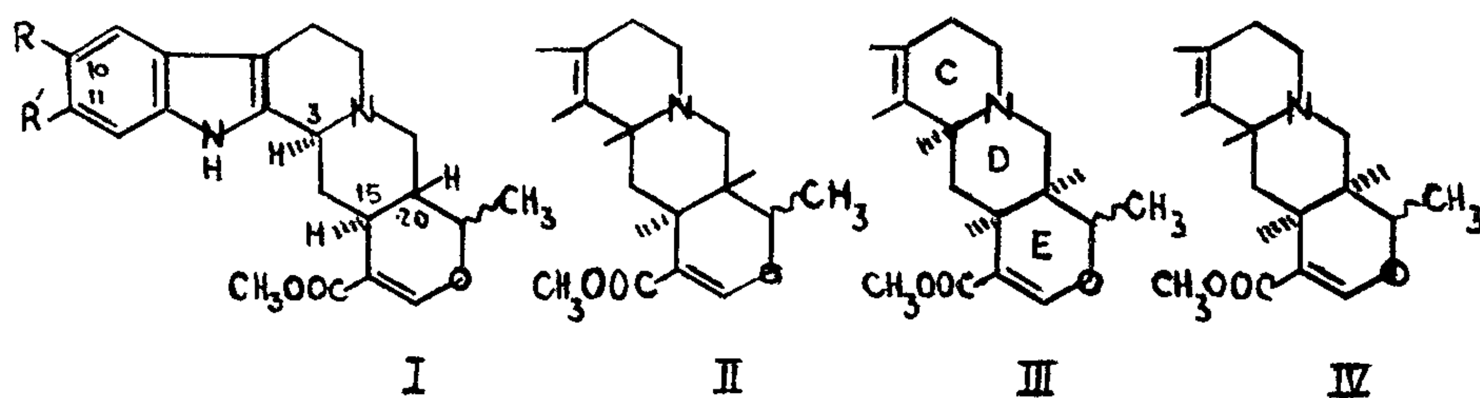
La rauvanine est un nouvel isomère de la réserpiline, dont la stéréochimie est discutée.

La rauvanine a été séparée des alcaloïdes totaux du *Rauwolfia vomitoria* Afz. grâce à la faible solubilité de son chlorhydrate dans l'eau et dans le méthanol. La base cristallise du méthanol, en paillettes blanches, F 129-135° (décomposition), $[\alpha]_D + 32°,5$ ($CHCl_3$, $c = 1$) répond à la formule brute $C_{23}H_{28}O_5N_2$, 0,5 H_2O (calculé %, C 65,53; H 6,93; N 6,64; trouvé %, C 65,69; H 7,19; N 6,56).

Cette formule est confirmée par l'obtention d'un tartrate, F 215-216° (décomposition), $(C_{23}H_{28}O_5N_2)_2$, $C_4H_6O_6$ (calculé %, C 61,58; H 6,41; N 5,73; trouvé %, C 61,37; H 6,57; N 5,91) et d'un chlorhydrate, F 280-282° (décomposition), $C_{23}H_{28}O_5N_2$, HCl (calculé %, C 61,53; H 6,51; N 6,15; trouvé %, C 61,47; H 6,50; N 5,90).

La rauvanine possède trois groupes méthoxy (calculé %, pour un OCH_3 7,36, trouvé % 22,2). Le spectre ultraviolet de la rauvanine est caractérisé par les maximums : λ(mμ) 228, 298 et 315 (log ε 4,54, 3,98 et 3,99) des dérivés du diméthoxy-5.6 indole, avec une absorption supplémentaire dans la région de 250 mμ, indiquant la présence d'un second chromophore, du type ROOC—C=C—OR ([1]). En fait, le spectre ultraviolet de la rauvanine est superposable à ceux de la réserpiline ([2]) et de l'isoréserpiline ([3]). L'existence d'un groupe ester, conjugué à un éther d'énol est confirmée par la présence dans le spectre infrarouge de la rauvanine, de deux bandes à 1 626 et 1 700 cm^{-1}.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de la rauvanine (varian A 60, Dr A. Mellera, Zurich) a été exécuté en solution dans $CDCl_3$. L'intégration totale du spectre donne 28 protons. La considération des déplacements chimiques (mesurés en parties par million sous forme de δ) et des intensités relatives permet d'observer les groupements suivants : δ 1,34, un doublet correspondant à un $CHCH_3$, δ 3,7, singlet du —COO—CH_3, δ 3,85 et 3,89, deux singlets de deux OCH_3, δ 6,80 et 6,90, deux singlets correspondant à deux protons benzéniques, δ 7,54, un singlet correspondant au proton éthylénique du groupe —CH=C—COOR. La zone comprise de δ 1,5 à 3,5 et correspondant à 12 protons cyclaniques, n'a pas encore été résolue.



Ces résultats indiquent que la rauvanine appartient au groupe des alcaloïdes de l'hétéroyohimbane dont le premier terme connu est l'ajmalicine (δ-yohimbine, tétrahydroserpentine) ([1]), ([4]), et est un nouvel isomère de la réserpiline pour laquelle la formule plane de la diméthoxy-10.11 ajmalicine a été proposée ([2]), ([3]). Ces alcaloïdes comportent quatre centres d'asymétrie, liés aux carbones 3, 15, 20 et 19. Si l'on fait abstraction de l'asymétrie liée au carbone 19, la stéréochimie de l'hétéroyohimbane peut être ramenée à quatre types, comme dans le cas du yohimbane : *normal*, I (cycles D/E *trans*, Hα en C-3); *pseudo*, II (cycles D/E *trans*, Hβ en C-3); *allo*, III (cycles D/E *cis*, Hα en C-3) et *épi-allo*, IV (cycles D/E *cis*, Hβ en C-3). La plupart des alcaloïdes indoliques comportant un Hα en position 15 ([5]), les configurations indiquées dans les formules représentent les configurations naturelles. On doit à Wenkert ([6]) une méthode d'analyse spectrale permettant de fixer, non pas la configuration absolue 3α ou 3β, mais la conformation 3-axiale ou 3-équatoriale des alcaloïdes indoliques ([7]), ([8]). La règle de Wenkert doit être modifiée comme suit ([8]) : tous les composés possédant, dans leur conformation stable, un hydrogène axial en C-3 montrent dans leur spectre infrarouge (solution chloroformique) 2 ou plusieurs bandes ou épaulements distincts, dans la région de 2 700 à 2 900 cm^{-1} (dont au moins une bande vers 2 800 cm^{-1}) à côté de la bande principale à 2 900 cm^{-1}, alors que les composés contenant un hydrogène équatorial en C-3 ne montrent pas cette caractéristique. La rauvanine et l'isoréserpiline possèdent un hydrogène en C-3 axial, alors que dans la réserpiline, cet hydrogène est équatorial ([6]).

Une autre méthode spectrale, due à Neuss ([9]) permet d'étudier la stéréochimie des cycles D/E des alcaloïdes du groupe de l'hétéroyohimbane, par comparaison avec deux alcaloïdes types : l'ajmalicine; I (RR' = H) et la tétrahydroalstonine; III (RR' = H). Les composés appartenant au groupe de l'ajmalicine présentent (en solution dans le sulfure de carbone) une simple bande à 1 183 cm^{-1} (8,45 μ) alors que ceux du groupe de la tétrahydroalstonine présentent trois bandes dans la même région à 1 227, 1 202 et 1 183 cm^{-1} (8,15, 8,32 et 8,45 μ). La configuration D/E *cis* est attribuée par Neuss à l'ajmalicine et la configuration D/E *trans* à la tétrahydroalstonine. Ce point de vue est aussi adopté par Wenkert ([10]). L'isoréserpiline appartient à la série de la tétrahydroalstonine, mais la réserpiline fait partie d'un troisième groupe non défini. La rauvanine appartient au groupe de l'ajmalicine. Le point de vue de Neuss et de Wenkert sur la stéréochimie de l'ajmalicine et de la tétrahydroalstonine a été modifié par Shamma ([11]) utilisant une méthode basée sur la vitesse de formation des iodométhylates dans les séries D/E *cis* et D/E *trans* du groupe du yohimbane et de l'hétéro-yohimbane. La vitesse est mesurée par la conductivité de la solution saline, cette conductivité étant proportionnelle à la concentration en sel. La vitesse de formation de l'iodométhylate est caractérisée par la constante $k_1 = k.10^{-4}$ s^{-1}. On peut ainsi séparer la série *normale*, I, à

vitesse rapide, de la série *allo*, à vitesse lente. L'ajmalicine ($k = 24,5$) appartient à la série *normale* et la tétrahydroalstonine à la série *allo* ($k = 1,03$). L'isoréserpiline ($k = 1,51$) est *allo* et est bien du groupe de la tétrahydroalstonine. La rauvanine ($k = 25,8$) devrait, d'après les considérations ci-dessus, appartenir à la série *normale*, I ($RR' = OCH_3$), cependant la méthode de Shamma ne permet pas de distinguer les séries *normales*, *pseudo* et *épi-allo*, les unes des autres. Il semble, cependant, bien établi que l'hydrogène en C-3 de la rauvanine est axial, si bien que la rauvanine, ne pouvant faire partie de la série *pseudo* ni de la série *allo*, est soit du type *normal*, soit, moins vraisemblablement, du type *épi-allo*. On sait, en effet, qu'appartiennent à ce dernier type, certains alcaloïdes : néoréserpate de méthyle [8], épi-3 alloyohimbine et épi-3 alloyohimbone [12] possédant dans leur conformation stable, un hydrogène axial sur le carbone C-3.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 588.
(2) M. W. Klohs, M. D. Draper, F. Kekker et W. Malesh, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 1264.
(3) A. Stoll, A. Hofmann et R. Brunner, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 270.
(4) R. Goutarel et A. Le Hir, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 909.
(5) E. Wenkert et N. V. Bringi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1474.
(6) E. Wenkert et D. K. Roychaudhuri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6417.
(7) J. Poisson, *Thèse Docteur ès Sciences*, Paris, 1958.
(8) W. E. Rosen, *Tetrahedron Letters*, 14, 1961, p. 481.
(9) N. Neuss et H. E. Boaz, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1001.
(10) E. Wenkert et D. K. Roychaudhuri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1519.
(11) M. Shamma et J. B. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.* (sous presse).
(12) M.-M. Janot, R. Goutarel, E. W. Warnhoff et A. Le Hir, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 637.

(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Module et variations des diamètres crâniens. Sens de formation des indices.* Note de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude des variations des diamètres crâniens, en pour-cent de leur somme (Σ) ou du module ($M = \Sigma/3$), rend possible la comparaison de diamètres crâniens très différents en valeur absolue, et d'expliciter à quels éléments sont dues les différences d'indices.

Un indice donné n'est tel que parce qu'il montre qu'un diamètre est, par rapport à un autre, dans un rapport donné. Par exemple pour l'indice crânien horizontal 75, la largeur = la longueur × 0,75. Les indices se trouvent aussi bien à partir de l/M (l = largeur), L/M (L = longueur), H/M (H = hauteur). De même, à partir de deux indices, nous retrouvons le troisième.

Les variations, en pour-cent du module, montrent d'emblée les éléments qui, d'un groupe à l'autre interviennent dans la formation des indices, fait que suffit à mettre en évidence les valeurs absolues si les grandeurs sont voisines.

Si nous considérons trois groupes déjà examinés ([1]) : Hollandais (H), Parisiens (P_1), Savoyards (Sa), nous avons

								Indices		
	M.	L.	l.	H.	$\frac{L}{M}$.	$\frac{l}{M}$.	$\frac{H}{M}$.	$\frac{l}{L}$.	$\frac{H}{L}$.	$\frac{H}{l}$.
H........	153,4	187,7	145,8	129,9	120	95	85	78,9	70,4	89,0
P_1........	152,9	182,4	144,2	132,2	119	94	86	79,7	72,4	91,7
Sa........	151,2	174,4	147,4	131,8	115	97	88	83,9	76,9	91,3

Nous voyons cependant que, de H et P_1 à Sa, c'est la diminution de longueur, associée à une augmentation de l et de H qui fait à la fois l'indice l/L plus élevé et l'indice H/L comparable.

Dans deux autres séries ([1]) : Mongols et Eskimos (Mo et E_1) nous avons :

								Indices		
	M.	L.	l.	H.	$\frac{L}{M}$.	$\frac{l}{M}$.	$\frac{H}{M}$.	$\frac{l}{L}$.	$\frac{H}{L}$.	$\frac{H}{l}$.
Mo.......	155,8	184,4	151,1	131,9	118	97	85	81,9	71,8	87,3
E_1........	155,3	188,0	141,0	136,9	121	91	88	75,0	72,4	96,4

La comparaison de ces groupes montre, de Mo à E_1, la forte diminution de largeur compensée par une augmentation de L et de H; l'indice H/L seul s'établit sans variation inverse des diamètres.

Si nous comparons des groupes à capacité cranienne très différente tels que Négritos de l'île de Luçon et Javanais (Neg et Ja) nous avons des rapprochements intéressants ([1]).

	M.	L.	l.	H.	$\frac{L}{M}$.	$\frac{l}{M}$.	$\frac{H}{M}$.	Indices $\frac{l}{L}$.	$\frac{H}{L}$.	$\frac{H}{l}$.
Neg.......	144,5	168,1	137,2	128,4	116	95	89	81,6	76,4	93,6
Ja........	151,3	174,1	141,8	138,1	115	94	91	81,5	79,3	97,4

Ramenées au module, les valeurs des diamètres sont très proches. Les indices de hauteur, différents chez les Javanais, sont dus à une faible augmentation de H compensée par une légère diminution de L et de l.

Si nous examinons des groupes dolichocéphales comme des Néocalédoniens (Néo$_1$), des indigènes des îles Loyauté (Ly) et de Nouvelle-Guinée (NG), nous voyons les différences d'indices s'établir avant tout sur des variations inverses longueur-largeur ([1]).

	M.	L.	l.	H.	$\frac{L}{M}$.	$\frac{l}{M}$.	$\frac{H}{M}$.	Indices $\frac{l}{L}$.	$\frac{H}{L}$.	$\frac{H}{l}$.
Neo$_1$......	150,8	185,4	129,1	137,8	123	86	91	71,6	76,4	103,8
Ly........	153,8	191,1	130,2	140,1	124	85	91	68,1	73,2	107,6
NG.......	146,6	177,6	131,3	131,6	121	89	90	74,3	74,3	100,5

La faible largeur notée en Ly (85), n'est pas mise en évidence par les valeurs absolues. Cependant les différences d'indices H/l sont dues, de Ly à NG, plus à une augmentation de l qu'à une diminution de H accompagnant la diminution de L.

Ces quelques exemples montrent dans quel sens il faut interpréter les variations relatives des diamètres crâniens par rapport au module. Elles ne montrent pas tant une oscillation des diamètres autour d'une valeur moyenne que les variations des diamètres entre eux en éliminant les facteurs de croissance globale jouant sur les valeurs absolues. Par là, sont établis des éléments de comparaison homogène pour une analyse des variations des indices dont les classifications, variables d'ailleurs, reposent sur des rapports de valeurs que nous pouvons retrouver. D'un groupe à l'autre, rapprochements et différences sont précisés comme peuvent être appréciés les degrés des différences des valeurs responsables des indices qui en dépendent.

(1) J. Leschi, *L'Anthropologie*, 58, nos 1-2, 1954, p. 29-61.

ENTOMOLOGIE. — *Technique pour marquer individuellement des milliers d'*Apis mellifica : *abeilles-ouvrières, et faux-bourdons.* Note de M. **Maurice Mathis**, présentée par M. Émile Roubaud.

Cette technique pratiquée depuis plus de 10 ans permet de colorer individuellement des milliers d'abeilles-ouvrières et de faux-bourdons et de suivre leur comportement, longévité comprise, pendant des semaines et des mois dans une ruche peuplée normalement de plus de 100 000 individus.

Pour étudier le langage des abeilles, Karl von Frisch [1] a mis au point une technique devenue classique depuis plus de 40 ans pour marquer des abeilles-butineuses. Expérimentant sur des ruchettes (10 000 à 15 000 individus), il lui suffisait de cinq couleurs pour numéroter les abeilles de 1 à 499. Le problème était tout différent lorsqu'on se trouvait en présence de colonies normales : plus de 100 000 individus. La technique de Karl von Frisch a dû être modifiée du tout au tout dans nos conditions expérimentales qui aboutissaient au changement de la ruche elle-même.

Les abeilles étant armées d'un aiguillon qu'elles ne peuvent pas perdre en piquant sans mourir dans les heures qui suivent, il faut leur poser une couleur sur le thorax sans les tenir entre les doigts. Pour Karl von Frisch l'opération était aisée quand il ne s'agissait que d'une dizaine d'abeilles léchant du sirop de sucre autour d'une coupelle à 50, 300, 500, 1000 m de la ruchette; lorsque le sirop est posé près d'une ruche, les milliers d'abeilles qui se groupent autour de la coupelle rendent le marquage impossible : la couleur passant d'une abeille à l'autre, à moins que les abeilles ne s'engluent elles-mêmes dans le sirop de la coupelle.

Disposant d'un temps plus court que Karl von Frisch pour poser la couleur sur le thorax des abeilles et que cette couleur sèche, nous avons introduit dans le colorant de l'acétone, du vernis et de l'alcool absolu.

Les proportions doivent être modifiées selon la température extérieure du moment, le degré hygrométrique, la présence ou l'absence de rayons solaires directs.

Modification de la ruche. — Par « *anthropomorphisme* » on a toujours rapporté le comportement des abeilles à celui des hommes, leur ruche à une habitation humaine : modèle de Réaumur, de François Huber, de l'Abbé Della Rocca, etc. Or, en 1941 [2], nous établissions au Muséum d'Histoire naturelle de Paris une colonie d'abeilles dans une vitrine pour qu'elle puisse être vue du public. Les Insectes sortaient ou revenaient dans leur nid en parcourant à pied un tunnel de 3 m de longueur. Nous avons utilisé cette observation, en supprimant le tunnel pour une ruche cubique de 90 à 250 l de capacité. La paroi supérieure horizontale que nous appelons « *plafond* » est percée de deux trous d'accès de 1 cm de diamètre.

Pour protéger la ruche de la pluie, nous l'avons placée sur une terrasse ou dans une pièce devant la fenêtre ouverte.

Marquage des abeilles. — Les abeilles connaissant bien leur ruche — il suffit de quelques heures — on peut les tenir « *claustrées* » ou les libérer quand on veut. Au lieu de la coupelle de Karl von Frisch, nous avons versé du sirop près du trou de vol, sur la paroi extérieure plane du plafond : sirop épais sur des filets de 10 à 20 cm. Pendant que les abeilles côte à côte, immobiles, lèchent le sirop rien n'est plus aisé et plus rapide que de leur déposer une couleur sur le thorax. Voici un exemple de marquage en couleur verte :

9 juin 1961	423	16 juin 1961	345
10 »	359	17 »	300
12 »	297	19 »	120
13 »	370	20 »	618
14 »	527	21 »	762
15 »	556	TOTAL..............	457

Exemple en couleur jaune, de 17 h à 17 h 30 m :
le 5 juillet 1961 .... 1 000 abeilles.

Comportement des abeilles marquées. — Notre technique de marquage est orientée vers des études autres que le langage. Ainsi les 1000 abeilles colorées en jaune le 5 juillet ont été suivies pendant une semaine; à ce moment nous avons déposé sur la couleur jaune, une tache blanche, sur 254 abeilles : toutes celles que nous avons pu voir venant lécher le sirop; une semaine plus tard, sur ces 254 abeilles portant deux couleurs nous avons pu, sur celles que nous voyons, déposer une tache bleue, etc. Toutes les combinaisons sont possibles; aux cinq couleurs de Karl von Frisch nous avons ajouté le noir, le marron, l'orange.

Autre exemple de marquage :

le 11 octobre 1961	500	thorax vert
26 »	500	» bleu
28 »	500	» jaune.

Après avoir déposé une couleur sur le thorax, rien n'est plus facile que, le jour même, de déposer une autre couleur sur l'abdomen, etc.

Marquage des mâles ou faux-bourdons. — Les faux-bourdons jouant un rôle considérable dans la ruche : en dehors de celui aléatoire de féconder une reine, leur marquage représente un problème qui a échappé à tous les apiculteurs ([3]). Si les mâles n'ont pas d'aiguillon pour piquer, ils ne s'immobilisent pas pour lécher du sirop comme les ouvrières; il faut donc les saisir et les immobiliser entre les doigts pour leur déposer une couleur sur le thorax ou l'abdomen. Pour quelques mâles l'opération est aisée; quand ils sortent de la ruche, plusieurs les uns après les autres, il faut les capturer et les claustrer dans une cage grillagée ([3]). On les colore 1, 2 ou 3 h plus tard et on les libère devant l'entrée de la ruche.

Exemple de marquage des mâles :

		Couleur.	
22 mai 1961	30	Blanche	Abdomen
23 »	100	Rouge	
24 »	100	Bleue	
25 »	130	Jaune	
30 mai 1961	270	Blanche	Thorax
31 »	210	Rouge	
2 juin 1961	37	Bleue	
3 »	194	Jaune	
1er juillet 1961	14	Blanche	
3 »	207	Rouge	

Précautions à prendre pour marquer les mâles. — Comme les mâles ne piquent pas, on peut les manipuler longtemps entre les doigts; ils ont un vol très puissant, mais à une condition : l'intégrité absolue des ailes. Comme ils sont gros et qu'on peut leur déposer une large tache de couleur, il faut prendre l'unique précaution de ne pas alourdir une aile ou déséquilibrer l'insecte quand il s'envolera à haute altitude.

Claustration des mâles. — Si l'on recouvre le trou de vol d'un grillage percé de petits trous, les abeilles pourront sortir, mais pas les mâles, ceux qui voudront rentrer dans leur ruche n'y auront pas accès. On peut donc différencier les mâles : ceux qui sortent et ceux qui reviennent.

Conclusion. — La technique que nous proposons, entièrement originale quoique expérimentée depuis plus de dix ans montre bien, par les exemples que nous donnons, le nombre des Insectes qu'on peut marquer quand on travaille seul. Ce nombre sera multiplié par dix avec un seul assistant.

Le comportement des Insectes marqués : ouvrières ou faux-bourdons, leur longévité selon les mois de l'année ou l'hibernation feront l'objet de publications ultérieures : comparaison des Insectes du même sexe entre eux selon la saison, ou selon les colonies mises en expérience.

(1) KARL VON FRISCH, *Aus. dem Leben der Bienen*, Spinger-Verlag, Berlin, 1953.
(2) M. MATHIS, *Vie et Mœurs des abeilles*, Payot, 1951.
(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4 198.

ENTOMOLOGIE. — *Étude de la fréquence des femelles pares d'Anophèles dans la région de Bobo Dioulasso, Haute-Volta.* Note de M. **Jacques Hamon**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'étude de la fréquence des femelles pares a été faite sur 13 000 femelles d'Anophèles prises sur appât humain dans la région de Bobo Dioulasso, Haute-Volta. Cette fréquence peut varier, selon les espèces anophéliennes, avec le lieu, l'heure et le mois de capture; elle ne suffit pas, à elle seule, à estimer l'efficacité du traitement des maisons au DDT.

L'emploi des insecticides dans les campagnes d'éradication du paludisme en zones rurales a pour but de diminuer la longévité des femelles d'Anophèles vectrices de la maladie. Dans l'Afrique intertropicale le cycle de développement du *Plasmodium falciparum* chez l'Anophèle dure au minimum une douzaine de jours, et une femelle ne peut être infectante pour l'Homme que si elle est âgée de plus de deux semaines.

Nous avons essayé, de juin 1959 à décembre 1960, d'estimer la répercussion des traitements au DDT effectués annuellement à l'intérieur des habitations; nous déterminions, pour ce faire, la fréquence des femelles pares d'Anophèles dans treize villages et hameaux de la région de Bobo Dioulasso. Neuf de ces villages étaient traités et quatre autres, non traités, servaient de témoins.

Les femelles pares sont celles ayant effectué une ou plusieurs pontes; parmi elles se trouvent les femelles d'âge épidémiologiquement dangereux. Les femelles nullipares sont celles n'ayant jamais pondu, et ont moins de quatre jours. La mortalité quotidienne moyenne des Anophèles semblant indépendante de l'âge, au moins au cours des premières semaines de leur existence [Gillies ([1])] il est théoriquement possible de déduire la proportion de femelles d'âge épidémiologiquement dangereux de la proportion de femelles pares.

La séparation des femelles en pares et nullipares a été basée sur les caractères donnés par Detinova ([2]) lorsque les ovaires des femelles n'ont pas dépassé les stades dits « 2 moyen » ou « 2 âgé », et selon ceux donnés par Polovodova ([3]) lorsque les ovaires avaient dépassé ces stades ovariens. Les caractères donnés par Detinova concernent la présence (nullipares) ou l'absence (pares) de pelotons subapicaux dans les trachéoles des ovaires lorsque ceux-ci sont examinés après dessiccation. Les caractères donnés par Polovodova concernent l'absence (nullipares) ou la présence (pares) de dilatation ou de sacs résiduels de ponte sur les funicules reliant les ovarioles à l'oviducte interne de chaque ovaire.

L'étude a porté exclusivement sur les femelles prises sur appât humain de 18 à 6 h, pour avoir le même échantillonnage dans les zones traitées au DDT et non traitées. 13 000 femelles ont été examinées.

La fréquence des femelles pares a été étudiée, pour chacune des 10 espèces d'Anophèles les plus abondantes, mois par mois, localité par localité, et par heure de capture au cours de la nuit. L'homogénéité des différentes séries d'observations a été recherchée par la méthode du χ carré.

Les observations détaillées seront publiées ultérieurement, mais nous tenons à souligner dès maintenant les points suivants :

1. Chez certaines espèces, telles *Anopheles coustani* Laveran et *Anopheles flavicosta* Edwards, la fréquence des femelles pares est plus élevée parmi les femelles attaquant au milieu et à la fin de la nuit que chez celles attaquant au début de la nuit; les écarts sont significatifs au niveau de probabilité 95 %.

2. Chez certaines espèces, telles *A. coustani*, *A. nili* Theobald et *A. funestus* Giles, la fréquence des femelles pares varie selon la localité de capture, sans qu'on puisse mettre en cause l'influence du traitement au DDT, ni la proximité du gîte larvaire; les écarts sont significatifs au niveau de probabilité 95 %. Dans le cas d'*A. nili* ces variations sont si importantes qu'elles masquent complètement l'influence, pourtant certaine, du traitement au DDT sur cet Anophèle.

3. L'influence du traitement au DDT n'est manifeste que chez *A. gambiæ* et *A. funestus*, la diminution de fréquence des femelles pares étant de 35 % chez *A. gambiæ* et de 30 % chez *A. funestus*. L'influence du traitement au DDT semble nulle chez *A. coustani*, *A. nili*, *A. pharoensis* Theobald, *A. squamosus* Theobald, *A. brohieri* Edwards, *A. wellcomei* Theobald, *A. rufipes* Gough et *A. flavicosta*.

4. La fréquence des femelles pares varie beaucoup, pour une espèce déterminée, d'un jour à l'autre, mais les récapitulations mensuelles montrent que cette fréquence varie peu d'un mois à l'autre, sauf chez *A. funestus* et *A. pharoensis*, pour lesquels les femelles pares sont plus rares en saison des pluies, et *A. coustani*, pour lequel les femelles pares sont plus abondantes en saison des pluies.

5. En l'absence de traitement au DDT les espèces étudiées se classent comme suit, par fréquence décroissante de femelles pares : *A. funestus*, *A. gambiæ*, *A. flavicosta*, *A. coustani*, *A. nili*, *A. brohieri*, *A. pharoensis*, *A. rufipes*, *A. squamosus* et *A. wellcomei*. Les deux premières espèces sont les vecteurs majeurs du paludisme humain dans la région de Bobo Dioulasso, et des sporozoïtes ont été rencontrés dans les glandes salivaires des quatre espèces suivantes au cours de ces dernières années [Hamon et coll. ([4])]; les quatre dernières espèces ne semblent jouer aucun rôle dans la transmission du paludisme humain. Ceci est en accord avec le fait que les six premières ont une vie longue, et les quatre dernières une vie courte.

6. La proportion relative, chez les femelles pares, de sacs et de dilatations sur les funicules des ovaires indique nettement que certaines femelles ne se nourrissent pas la nuit même de la ponte, mais seulement une des nuits suivantes, ce phénomène semblant être la règle chez *A. nili*, *A. coustani*

et *A. pharoensis*. L'intervalle de temps séparant deux repas consécutifs est donc plus long que la durée de digestion du sang et de maturation des ovaires, et il est nécessaire d'en tenir compte dans l'étude théorique de l'épidémiologie du paludisme.

7. Les causes naturelles de variation de la fréquence des femelles pares semblent suffisamment importantes pour qu'on ne puisse pas, dans l'état actuel de nos connaissances, recommander de substituer l'étude de l'âge physiologique des Anophèles à des méthodes telles que la détermination de la densité anophélienne et du taux d'infection, dans l'évaluation de l'efficacité des traitements insecticides effectués dans le cadre des campagnes d'éradication du paludisme. L'étude de l'âge physiologique permet cependant une meilleure interprétation entomologique des résultats.

(1) M. T. GILLIES, *Bull. ent. Res.*, 52, 1961, p. 99.
(2) T. S. DETINOVA, *Med. Parazit.* (*Mosk.*), 14, 1945, p. 45.
(3) V. P. POLOVODOVA, *Med. Parazit.* (*Mosk.*), 18, 1949, p. 352.
(4) J. HAMON, R. CHOUMARA, J.-P. ADAM et H. BAILLY, *Cahiers de l'O.R.S.T.O.M.*, 1, 1959, p. 63, Paris.

(*Section d'Entomologie médicale et vétérinaire*
de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, Paris.)

PROTISTOLOGIE. — *L'ultrastructure du filament polaire invaginé de la Microsporidie* Mrazekia lumbriculi *Jirovec* 1936. Note (*) de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

Les résultats des premières observations, en microscopie électronique, du filament polaire des Microsporidies ne sont pas concordants.

En effet, ce dernier continue d'apparaître, pour les uns, comme un filament plein (Krieg, 1956; Huger, 1960), et pour les autres, comme un tube creux (Lom et Vavra, 1961), ce qui donne lieu à des interprétations différentes sur le mécanisme de son fonctionnement.

Chez les Microsporidies monosporées de la famille des *Mrazekiidæ*, le filament polaire est particulièrement complexe, comprenant, selon Leger et Hesse (1916), une partie proximale renflée, axiale, dite *manubrium*, et une partie distale, grêle, récurrente et spiralée.

Nous avons donc repris l'étude de *Mrazekia lumbriculi*, décrite par Jirovec sur des préparations de Mrazek, espèce rare, parasite des lymphocytes de *Lumbriculus variegatus* et que nous avons pu retrouver.

Les cellules infectées sont bourrées de sporoblastes et de spores. Celles-ci, souvent disposées en faisceaux, cylindriques, étirées à mi-longueur en un prolongement caudal, ont, environ, 15 à 25 μ de long et 1,5 à 2 μ de large. L'imprégnation argentique met nettement en évidence deux protubérances apicales et deux lignes argyrophiles encerclant l'extrémité antérieure de la spore (*fig.* 1).

Le manubrium, non pas axial, mais rejeté sur un côté de la paroi de la moitié antérieure de la spore, a la forme d'une massue à long manche et dont l'extrémité profonde est prolongée par un filament rectiligne ou contourné, mais non régulièrement spiralé.

Les colorations sur coupes permettent de vérifier la situation excentrique du manubrium, la présence, à son côté, de l'appareil nucléaire, comme l'a décrit Jirovec, et l'absence d'un « germe postérieur » tel que le situent Leger et Hesse et tel qu'il est tenu pour normal chez les autres Microsporidies (*fig.* 1).

L'observation au microscope électronique de sections ultrafines de spores, confirme les faits précédents, précise l'existence de deux noyaux allongés (4-5 μ de long sur 0,6-0,7 μ de large), placés à la file l'un de l'autre, épousant plus ou moins, en demi-cercle, le contour du manubrium, et révèle la présence, à mi-longueur de la spore, de cinq à sept grosses inclusions cytoplasmiques (0,13 μ de diamètre, environ), qui sont, probablement, des réserves paraplasmiques et qui, dans le passé, auraient pu être confondues avec des noyaux. Elle met enfin en évidence l'ultrastructure du filament polaire.

A son extrémité distale, ce dernier, de section transversale circulaire (60-70 mμ de diamètre), évoque, par sa structure fibrillaire, une coupe de cil. On peut y distinguer, en effet, une partie centrale sombre, peut-être formée de l'accolement de deux fibres, circonscrite par un anneau de fibres longitudinales, dont nous n'avons pu préciser, exactement, le nombre

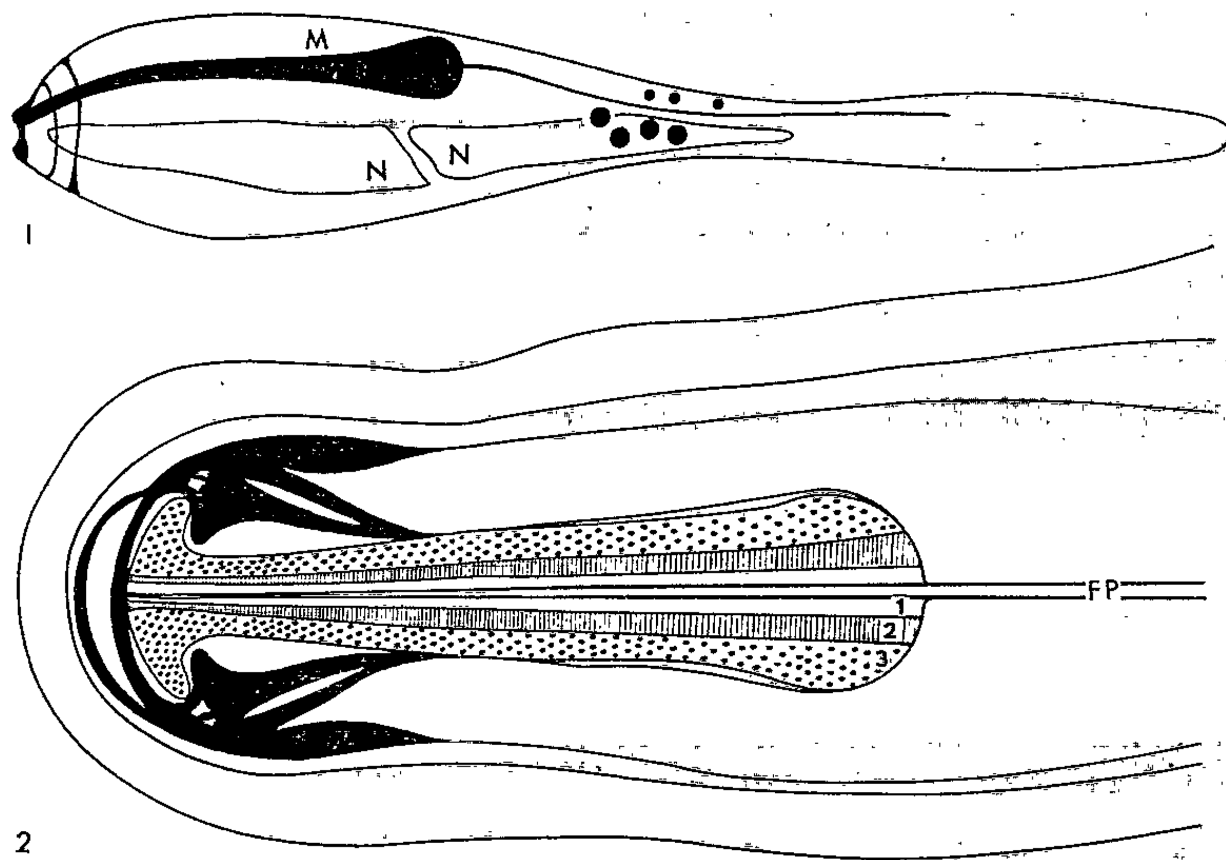


Fig. 1. — Schéma de la structure d'une spore de *Mrazekia lumbriculi*. Noter les deux anneaux argyrophiles antérieurs, le sporoblasme binucléé (N, N), les inclusions de réserve, le filament polaire et le manubrium (M). (G × 4 800.)

Fig. 2. — Schéma d'une coupe longitudinale du manubrium. Noter la paroi de la spore, les trois couches constitutives du manubrium (1, 2, 3), le filament polaire (FP), l'architecture apicale soutenant l'ensemble. (G × 7 200.)

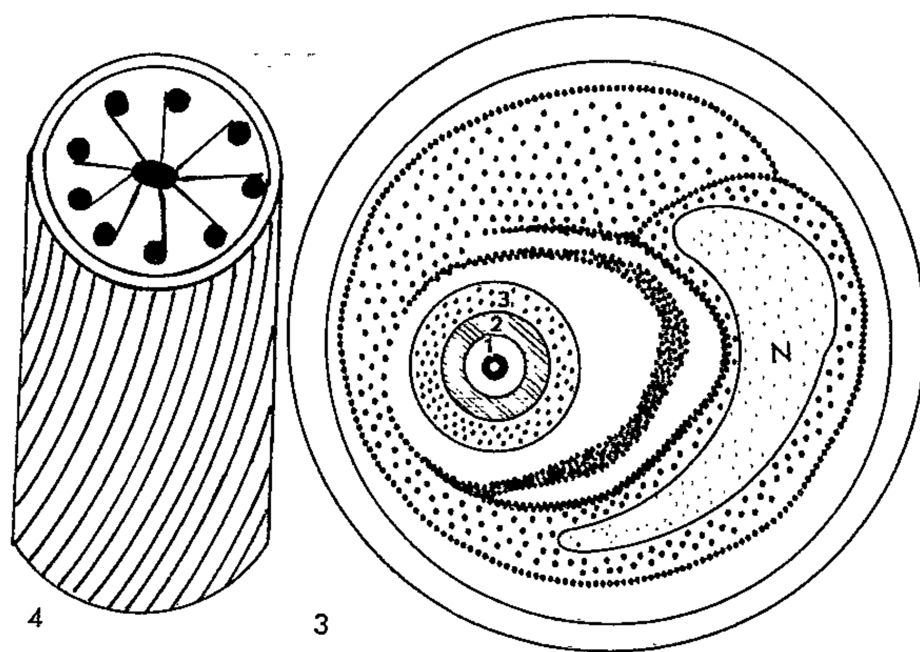


Fig. 3. — Schéma d'une coupe transversale de spore montrant la paroi de la spore la situation excentrique du manubrium avec ses trois enveloppes constitutives (1, 2, 3), la position de l'appareil nucléaire (N).

Fig. 4. — Schéma de la structure du filament polaire, montrant la partie centrale sombre, les fibrilles périphériques reliées à la partie centrale et l'enveloppe générale des fibres spiralées.

(de sept à neuf), reliées par des tractus osmiophiles à la partie centrale, l'ensemble étant emballé dans une matière assez dense et doublé par une enveloppe de fines fibrilles spiralées, qui est de plus en plus marquée vers le manubrium où le filament atteint, environ, 80 mμ de diamètre (*fig.* 4).

Avec une structure de plus en plus estompée et un diamètre qui se réduit vers l'apex de la spore, le filament se poursuit dans l'axe du manubrium où il centre les trois enveloppes constitutives de ce dernier (*fig.* 2 et 3).

La plus interne, apparaissant en clair sur les clichés, de structure peu nette, de 50 à 80 mμ d'épaisseur, est doublée par une strate de 80 à 100 mμ d'épaisseur, constituée de fibrilles circulaires plus ou moins tassées. La plus externe, de 140 à 180 mμ d'épaisseur, de structure granulofilamenteuse dense et où dominent les fibrilles longitudinales, est limitée par une paroi très contrastée. A son extrémité proximale, après s'être rétréci, le manubrium s'étale en une plaque à cinq branches, soutenue par une architecture cytoplasmique complexe, maintenant tout l'ensemble (*fig.* 2 et 3).

Le filament polaire des *Mrazekia*, ainsi observé, est l'homologue du filament polaire tel que nous le voyons dans la spore de *Thelohania* et tel que le décrit Huger, chez *Nosema locustæ* (1961).

Le manubrium n'est qu'une portion du filament polaire autour duquel se sont organisées des structures secondaires, en grande partie fibrillaires. Certaines étapes de l'élaboration du manubrium dans le sporoblaste et de l'édification de la spore seront données ultérieurement, avec une discussion des résultats obtenus.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Inversion expérimentale du sexe chez les mâles génétiques de l'Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah. par le diéthylstilbœstrol.* Note de M. **Alain Collenot**, transmise par M. Robert Courrier.

Chez *Pleurodeles waltlii* Michah., le diéthylstilbœstrol administré pendant la vie larvaire présente, à concentrations égales en unités internationales œstrogènes, la même action gynogène sur la gonade et la même action inhibitrice sur les canaux de Müller que le benzoate d'œstradiol. Le diéthylstilbœstrol a présenté d'autre part une action narcotique et toxique sur les larves.

L'action gynogène du benzoate d'œstradiol sur la gonadogenèse a été démontrée chez un certain nombre d'espèces de Batraciens urodèles et chez quelques espèces de Batraciens anoures. Afin d'aborder l'étude du mécanisme de cette action chez *Pleurodeles waltlii* Michah., espèce déjà éprouvée (Gallien) (1), nous avons comparé les effets gynogènes et pathogènes respectifs sur l'organogenèse de la gonade mâle de deux substances œstrogènes, l'une naturelle, le benzoate d'œstradiol, l'autre artificielle, synthétique, de structure chimique différente, le diéthylstilbœstrol.

Dans le but d'alléger le protocole expérimental et d'accroître la signification des résultats, au lieu de pontes issues de parents provenant du stock d'élevage où le rapport des sexes est de 50 % de mâles et 50 % de femelles, nous avons utilisé des pontes issues du croisement d'un mâle standard avec une néo-femelle (mâle génétique préalablement féminisé) dont la descendance est composée uniquement d'individus mâles (Gallien) (1). Deux pontes issues de la même néo-femelle, mais de mâles différents ont servi pour les deux expériences dont les conditions sont exposées dans le tableau I et les résultats dans le tableau II.

Remarque. — Dans les expériences de cette nature, l'eau d'élevage et l'hormone, préalablement dissoute dans l'alcool absolu, sont renouvelées par périodes de 48 h. Au cours des expériences présentes, ce protocole n'a pu être respecté. Les animaux des lots 3 et 6 ont mal supporté le traitement au diéthylstilbœstrol et reposaient, inertes, sur le fond des cuvettes d'élevage. Dans ces conditions les animaux des lots 3 et 6, avant chaque alimentation, étaient placés dans l'eau naturelle où ils recouvraient la mobilité nécessaire à la prise de nourriture. Les lots 2 et 5 ont subi les mêmes interruptions et reprises de traitement afin d'obtenir des résultats comparables.

La plupart des animaux ont été sacrifiés à la métamorphose, d'autres ont été conservés en élevage, sans subir aucun traitement ultérieur, et certains parmi ceux-ci ont été sacrifiés deux mois après la métamorphose.

TABLEAU I.

Protocole expérimental.

Début du traitement, dates, stades de développement.	Lots.	Nombre de larves.	Volume d'eau (1).	Nature de l'hormone.	Concentration hormonale.	Durée de la vie larvaire (jours).	Durée du traitement (jours).
				Ponte I du 29 *janvier* 1961.			
10 avril 1961 Stade 43 (Table Gallien-Durocher) (2)	1	10	5	Témoin	0	173	–
	2	15	5	Benzoate d'œstradiol	600 µg/l soit 6 000 U. I./l (*)	162	46
	3	15	5	Base diéthylstilbœstrol	1 000 µg/l soit 6 000 U. I./l (*)	187	56
				Ponte II du 31 *mars* 1961.			
4 mai 1961 Stade 41	4	12	5	Témoin	0	125	–
	5	40	10	Benzoate d'œstradiol	100 µg/l soit 1 000 U. I./l	132	62
	6	40	10	Base diéthylstilbœstrol	165 µg/l soit 1 000 U. I./l	132	62

(*) Concentration diminuée de moitié à partir du 14 avril 1961 à cause de l'effet toxique du diéthylstilbœstrol.

TABLEAU II.

Résultats.

Lots.	Nombre de larves mises en expérience.	Morts pendant la durée de l'expérience.	Nombre et sexe des animaux à la métamorphose ♂.	Nombre et sexe des animaux à la métamorphose ♀.	Nombre et sexe des animaux 2 mois après la métamorphose ♂.	Nombre et sexe des animaux 2 mois après la métamorphose ♀.	Nombre d'animaux mis en élevage.
1........	10	1	7	–	–	–	2
2........	15	1	–	10	–	–	4
3........	15	9 (*)	–	6	–	–	–
4........	12	2	7	–	1	–	2
5........	40	4	–	24	–	4	8
6........	40	22 (**)	–	12	–	6	–

(*) Dont 7 du 17 avril au 4 mai 1961.
(**) Dont 18 du 4 au 27 mai 1961.

L'action du benzoate d'oestradiol se traduit :

1° par la féminisation des gonades;

2° par l'inhibition des canaux de Müller, qui sont absents en totalité ou bien réduits à leur partie ostiale. Celle-ci, lorsqu'elle existe, est plus développée que la région correspondante des canaux nettement distincts

chez tous les animaux témoins. Ce fait est dû à l'action œstrogène du benzoate d'œstradiol sur les caractères sexuels somatiques dès lors qu'ils ont réussi à se différencier.

L'action du diéthylstilbœstrol présente des résultats tout à fait superposables. Mais il faut y ajouter un troisième effet, narcotique et toxique (la plupart des morts constatées dans les lots 3 et 6 sont survenues pendant les trois premières semaines des traitements). De plus, les larves de ces lots par rapport à celles des autres lots ont présenté une coloration plus claire due au non étalement des chromatophores.

Ces résultats comparatifs concernant l'action du benzoate d'œstradiol et du diéthylstilbœstrol sur la gonadogenèse sont en accord avec ceux obtenus chez les Mammifères (Raynaud) [3], chez les Oiseaux (Wolff, Boss et Witschi) [4], [5], chez les Reptiles (Vivien) [6], chez les Poissons téléostéens (Yamamoto) [7].

Chez *Rana sylvatica*, Witschi [8] ne relève aucune action du diéthylstilbœstrol sur la gonadogenèse, même aux doses subtoxiques. On peut se demander si cette différence doit être rapprochée de la réaction particulière aux hormones stéroïdes des espèces appartenant à la famille des *Ranidæ*. Des expériences préalables ont montré que le solvant alcoolique administré seul à ces concentrations extrêmement diluées est sans effet sur la différenciation du sexe. Il reste que l'administration de l'hormone en solution hydroalcoolique ne permet pas de connaître les conditions d'utilisation par l'organisme de la substance gynogène. La propriété narcotique des hormones stéroïdes et du diéthylstilbœstrol est connue (Gavaudan) [9] et elle apparaît sur les larves de *Rana sylvatica* pour les fortes concentrations de certaines d'entre elles (Witschi) [8].

(1) L. Gallien, *Bull. Biol. France et Belgique*, 88, 1954, p. 1.
(2) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. France et Belgique*, 91, 1957, p. 97.
(3) A. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 131, 1939, p. 218.
(4) E. Wolff, *XIIIe Congrès international de Zoologie*, Paris, 1948, p. 138.
(5) W. R. Boss et E. Witschi. *J. Exp. Zool.*,, 105, 1947, p. 61.
(6) J. H. Vivien, *Arch. Anat. Micr. Morph. Exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 297.
(7) T. Yamamoto, *J. Exp. Zool.*, 123, 1953, p. 571.
(8) E. Witschi, *Archiv. der Julius Klaus-Stiftung*, 23, 1948, p. 525.
(9) P. Gavaudan, *Exposés actuels de Biologie Cellulaire*, Masson, Paris, 1956, p. 275.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

HISTOLOGIE. — *Comparaison de la répartition et du calibre des fibres lentes et rapides du muscle pectoral chez* Coturnix coturnix coturnix *L. et la sous-espèce semi-domestiquée* Coturnix coturnix japonica. Note (*) de Mme **Berthe Bösiger-Ensner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On connaît chez les Vertébrés de nombreux cas de muscles qui sont composés de deux types de fibres, qu'on classe *grosso modo* en fibres rouges et fibres blanches, ou fibres toniques et tétaniques. Les premières sont généralement plus minces que les secondes; mais on constate presque toujours une transition plus ou moins continue des plus petites aux plus larges fibres.

Chez *Coturnix coturnix coturnix* L., les fibres lentes et les fibres rapides du muscle pectoral majeur ont une répartition topographique et une différence de calibre telles qu'il est possible de les distinguer sans ambiguïté ([1]).

Ce matériel nous semblait favorable pour étudier l'innervation de ces deux types de fibres.

Mais il est difficile de se procurer régulièrement la Caille sauvage. L'élevage de la sous-espèce semi-domestiquée *Coturnix coturnix japonica*, par contre, est assez facile et peut être effectué au laboratoire sans installation particulière ([2]).

Il était donc souhaitable de pouvoir utiliser la Caille japonaise pour des recherches sur les fibres rouges et blanches. Mais il fallait d'abord étudier la répartition et le calibre des deux types de fibres du muscle pectoral majeur de la Caille japonaise pour savoir si les différences sont aussi nettes que chez la Caille sauvage.

En dehors de ce but pratique, la comparaison de la structure histologique du muscle pectoral des deux sous-espèces a un intérêt théorique. Il est en effet bien connu, que la domestication aboutit à des modifications parfois importantes de la fourrure, du plumage, de la pigmentation, de la taille, de la forme du crâne, etc. ([3]).

On ne sait presque rien sur l'influence de la domestication sur la musculature, et spécialement sur la structure histologique des muscles.

Quatre mâles et une femelle adultes furent utilisés pour l'étude histologique du muscle pectoral majeur de la Caille japonaise, effectuée avec des méthodes classiques : fixation au mélange de Bouin, inclusion à la paraffine, coloration à l'Azan et à l'hématoxyline de Heidenhain, sur coupes de 5 μ.

Pour l'étude biométrique, les préparations microscopiques furent projetées avec un grossissement de 1000 et le contour de chaque fibre dessiné sur papier. Ensuite les surfaces des fibres furent mesurées à l'aide d'un planimètre de grande précision.

Topographie. — Les faisceaux de premier ordre sont toujours bordés d'une rangée de grandes fibres. Parfois une rangée de grandes fibres traverse le faisceau. On ne voit que de temps à autre une ou plusieurs fibres de grand calibre dispersées parmi les petites. Ainsi il est presque toujours possible de distinguer les fibres lentes et les fibres rapides sans hésitation grâce à leur situation topographique.

Le nombre relatif de grandes et de petites fibres composant un faisceau de premier ordre est variable dans les différentes parties du muscle. Dans la couche superficielle du muscle, le pourcentage des fibres de grande taille est élevé (environ 40 %), tandis qu'on n'en trouve qu'environ 7 % dans les couches profondes du muscle.

Biométrie. — Les résultats des mesures de la surface des deux sortes de fibres figurent dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Surface des fibres de grand calibre en microns carrés.

	Nombre de fibres.	$\overline{m}$ de la surface (μ^2).	v.	σ.	Surface minimale.	Surface maximale.
♂ A........	225	1 682 ± 0,169	6,417	2,533	340	3 850
♂ B........	262	1 809 ± 0,219	12,613	3,551	360	5 700
♂ C........	225	2 205 ± 0,173	6,722	2,592	540	6 040

TABLEAU II.

Surface des fibres de petit calibre en microns carrés.

	Nombre de fibres.	$\overline{m}$ de la surface (μ^2).	v.	σ.	Surface minimale.	Surface maximale.
♂ A........	324	225 ± 0,024	0,1805	0,4258	30	520
♂ B........	324	253 ± 0,025	0,2055	0,4533	40	620
♂ C........	289	220 ± 0,027	0,2059	0,4538	40	680

Les nombres montrent que la différence des moyennes des fibres de grand et de petit calibre est très grande et hautement significative.

La variabilité (v) des surfaces des fibres de grand calibre est évidemment bien plus élevée que la variabilité pour les fibres de petit calibre.

La différence des moyennes des surfaces chez les trois individus A, B et C n'est pas significative, ni pour les grandes, ni pour les petites fibres.

On ne constate presque pas de chevauchement pour les distributions des calibres des fibres. Il n'y a que très peu de fibres rapides qui ont une surface plus petite que celle des plus grandes fibres lentes. Il est d'ailleurs probable qu'il s'agit dans le cas de ces quelques fibres rapides de calibre aberrant, de coupes qui passent par un des deux bouts fusiformes de la fibre.

Comparaison. — Sur le tableau III sont consignées quelques données qui permettent la comparaison de la Caille japonaise avec la Caille sauvage.

TABLEAU III.

Comparaison du calibre (*), de la fréquence des petites et grandes fibres, du nombre de noyaux et de capillaires par fibre.

		Cot. cot. jap.	*Cot. col. cot.* (1).
Nombre de fibres rouges de 20 faisceaux dans des couches moyennes	Total	3 962	3 029
	Maximal	343	333
	Minimal	76	70
	$\overline{m}$ en %	87,3	90,9
Nombre de fibres blanches des mêmes 20 faisceaux dans des couches moyennes	Total	575	385
	Maximal	50	50
	Minimal	16	21
	$\overline{m}$ en %	12,7	9,1
Moyenne du nombre de capillaires autour d'une fibre	Grande	1,03 (0-3)	1
	Petite	3,23 (1-5)	3-5
Moyenne du nombre de noyaux dans une fibre sur coupe transversale	Grande	4,2 (1-7)	3-6
	Petite	0,8 (0-2)	1
Calibre des grandes fibres en microns	Maximal	68,1	62
	Minimal	20,8	–
	Moyenne	46,2	32
Calibre des petites fibres en microns	Maximal	25,5	–
	Minimal	6,2	5,5
	Moyenne	16,8	16,0

(*) Le calibre est représenté par le diamètre calculé d'un cercle de même surface comme le polygone de la fibre.

La comparaison du muscle pectoral de la Caille sauvage et de la Caille japonaise permet de conclure, qu'il n'y a aucune différence notable entre les deux sous-espèces pour les données qui figurent dans le tableau IV. Le léger décalage qu'on constate pour la proportion des fibres rouges et fibres blanches provient sans doute du fait, que cette proportion n'est pas la même dans les parties périphériques et dans les couches profondes du pectoral. Pour obtenir des nombres rigoureusement comparables, il faudrait procéder à une prospection systématique du pectoral et prélever les morceaux à comparer dans les deux sous-espèces aux mêmes niveaux.

On peut en conclure que la domestication n'a pas modifié — au moins pour les caractères étudiés dans cette Note — la structure du muscle pectoral de la Caille. La Caille japonaise peut remplacer la Caille sauvage pour l'étude de l'innervation des fibres rouges et blanches du muscle pectoral.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) E. BÖSIGER, *Acta Anat.*, 10, 1950, p. 385-429.

(2) B. BÖSIGER-ENSNER, *Bull. Soc. Zool.* (sous presse).

(3) W. HERRE, *Die Evolution der Organismen*, 4. Lief., 1955, p. 801-856.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Cinétique des échanges de sodium chez un Téléostéen euryhalin* (Platichthys flesus flesus *Linné*) *au cours de passages successifs eau de mer — eau douce — eau de mer, en fonction du temps de séjour en eau douce* [1]. Note (*) de M. **René Motais**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La réadaptation à l'eau de mer, mesurée par le taux de renouvellement du sodium, est immédiate pour un *Platichthys flesus flesus* ayant séjourné une demi-heure en eau douce. Mais cette réadaption, qui peut être considérée comme la réponse à une stimulation du transport actif de sodium, est d'autant plus lente que le séjour en eau douce a été plus long.

La fraction de sodium échangeable renouvelée par heure étant 25 fois plus grande en eau de mer qu'en eau douce, il est possible d'évaluer les vitesses d'adaptation après passage d'un milieu à l'autre en comparant les taux de renouvellement du sodium; nous savons que les phénomènes d'adaptation se déroulent très différemment selon le sens du changement de milieu [2].

Les résultats de cette Note ont pour but de préciser les modalités de ces phénomènes d'adaptation.

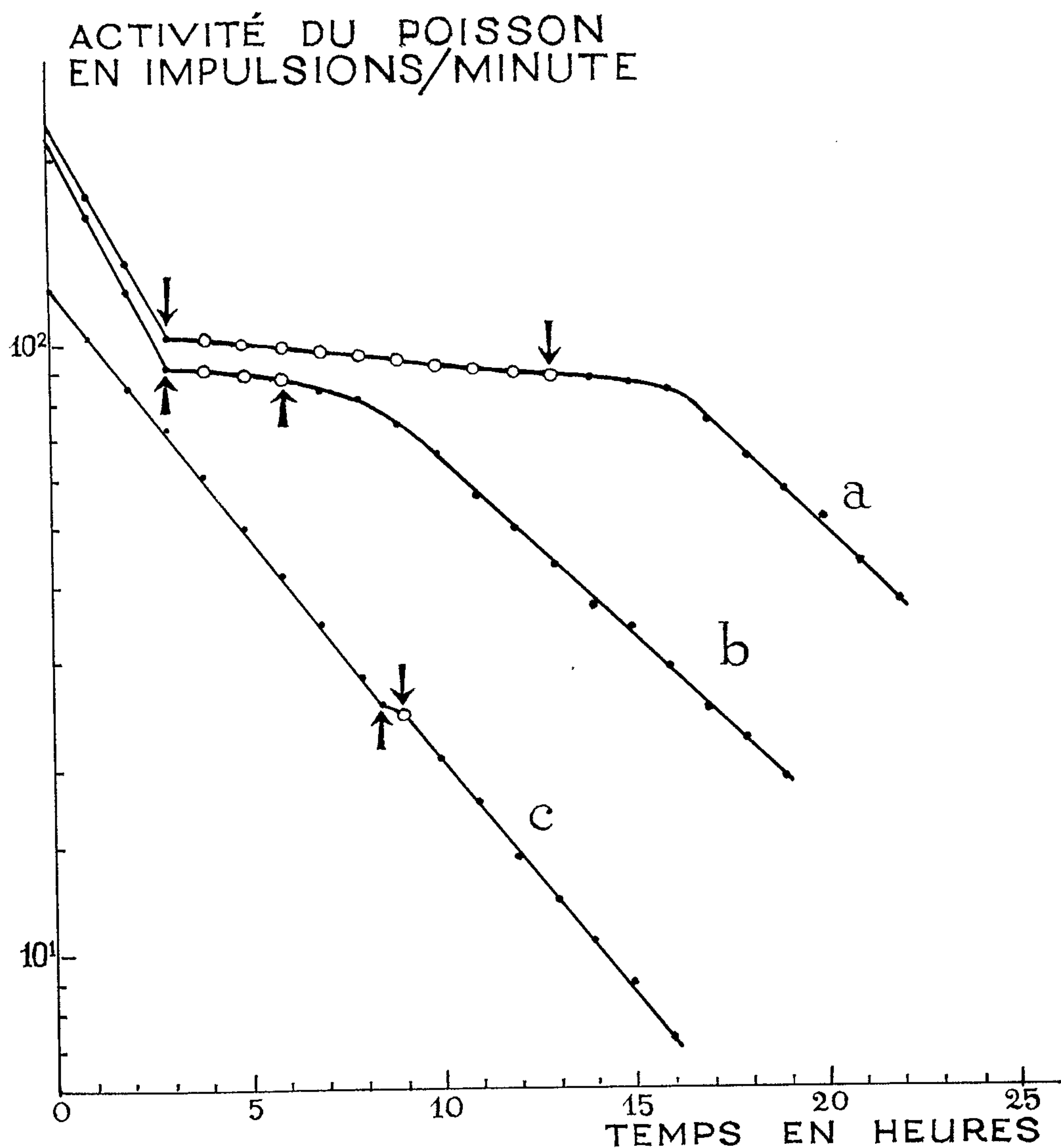
Protocole expérimental. — Dans une première série expérimentale nous avons injecté du ^{24}Na à des poissons adaptés à l'eau de mer (salinité, 38 ‰; température, 17° C). La courbe de décharge du radiosodium du poisson dans ce milieu est enregistrée pendant plusieurs heures par une technique décrite précédemment [2]. Puis l'eau de mer est remplacée rapidement par de l'eau douce. Après 10 h de séjour en eau douce, le poisson est plongé à nouveau dans de l'eau de mer. Il est ainsi possible de calculer le taux de renouvellement horaire du sodium pendant chacune des trois phases de l'expérience. La courbe *a* (*fig.* 1) illustre l'une des trois manipulations réalisées dans ces conditions.

Dans une seconde série d'expériences, le protocole expérimental est le même à ceci près que le temps de séjour en eau douce n'est que de 3 h (courbe *b*, trois manipulations).

Dans une troisième série de manipulations le temps de séjour en eau douce est réduit à une demi-heure (courbe *c*).

Résultats et discussion. — Les courbes obtenues illustrent à nouveau le fait déjà signalé [2] que le changement de vitesse de renouvellement du sodium est quasi instantané lorsque le poisson passe de l'eau de mer à l'eau douce. De plus, l'examen des courbes met en évidence l'influence du temps de séjour en eau douce sur la vitesse de réadaptation à l'eau de mer; après une demi-heure de séjour en eau douce la réadaptation est pratiquement immédiate alors qu'elle est de plus en plus lente respectivement après 3 h et après 10 h.

Nous avions avancé l'hypothèse ([2]) que le flux de sortie du sodium en eau de mer étant un flux de transport actif, sa stimulation pouvait être plus lente que son inhibition, ce qui permettrait de comprendre qu'au cours du passage eau de mer-eau douce, le taux de renouvellement horaire tombe en moins d'une heure de 20 à 1 %, alors que le passage eau douce-eau mer n'entraîne qu'une élévation progressive et lente de ce taux.



Courbes de « décharge radioactive » obtenues par enregistrement continu (les points figuratifs correspondent aux valeurs expérimentales corrigées de la décroissance du ^{24}Na) : *a*, poisson séjournant 10 h en eau douce; *b*, poisson séjournant 3 h en eau douce; *c*, poisson séjournant une demi-heure en eau douce.

En abscisse : le temps en heures.

En ordonnée : la radioactivité en impulsions par minute (échelle logarithmique).

● poisson en eau de mer;

○ poisson en eau douce.

D'après les expériences que nous venons de rapporter, il apparaît que la réponse à une stimulation du transport actif puisse être immédiate si le séjour en eau douce a été très bref, mais qu'il se développe une « inertie » au stimulus que constitue le changement de milieu d'autant plus importante que le séjour en eau douce a été plus long. Cette inertie peut être recherchée à différents niveaux : intervention différée d'un récepteur sensoriel ou d'un éventuel médiateur hormonal (absence possible de certaines sécrétions hormonales en eau douce par exemple) ou modification de l'effecteur branchial (désensibilisation des cellules à chlorure, renversement de leur polarité, etc.) ou les trois à la fois. L'intervention de certaines hormones dans la stimulation du transport actif a été envisagée et fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) Travail entrepris avec l'aide financière du Centre Scientifique de Monaco.

(2) R. Motais, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 724.

(*Laboratoire du Musée Océanographique de Monaco.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Alcaloïdes de* Lycopodium phlegmaria (*L*). Note de M. **Robert Rouffiac**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'utilisation faite en pays malgache de *Lycopodium phlegmaria* (L.) a attiré notre attention sur cette Lycopodiacée tropicale [1].

C'est une plante épiphyte, appartenant au sous-genre *Urostachya*, assez commune dans les forêts de la côte Est de Madagascar.

De nombreux travaux ont été effectués sur les Lycopodes, depuis que Bödeker, en 1881 [2], signala dans ce genre la présence d'alcaloïdes. Parmi les nombreuses espèces étudiées (principalement par Marion et Manske), ne figure pas *Lycopodium phlegmaria* (L.).

Extraction des alcaloïdes. — La plante entière (séchée et réduite en poudre) a été traitée par l'alcool éthylique à 70 c (dix fois le poids de la drogue sèche) suivant le procédé de lixiviation. La teinture obtenue a été concentrée à l'évaporateur rotatif sous vide, à température inférieure à 40°. Débarrassée ensuite de l'insoluble, par filtration, et rendue alcaline par l'addition d'ammoniaque, elle a été traitée par le chloroforme. Les alcaloïdes, en solution dans le chloroforme à l'état de bases, ont été salifiés par l'acide chlorhydrique dilué et sont passés dans la phase aqueuse. Après nouvelle alcalinisation par l'ammoniaque, et nouvelle extraction chloroformique, l'évaporation du chloroforme a fourni un résidu brunâtre, d'aspect cireux, renfermant les alcaloïdes totaux de la plante, et représentant en moyenne 0,1 à 0,2 % du poids de la drogue sèche.

Fractionnement des alcaloïdes. — La séparation par électrophorèse, en milieu acide (40 mn à 700 V), montre, après révélation par la réactif de Dragendorff, deux taches qui migrent vers le pôle négatif, l'une nettement plus vite que l'autre.

La chromatographie sur papier phosphaté, dans deux milieux différents (butanol aqueux et butanol acétique), révèle cinq alcaloïdes, de R_f parfois très voisins.

Des essais de fractionnement sur colonne d'alumine permettent d'isoler deux alcaloïdes, les plus abondants semble-t-il : l'alcaloïde provisoirement désigné par A, et l'alcaloïde B. Mais tous les alcaloïdes sont élués dans des fractions très voisines.

La séparation au moyen de l'appareil à contre-courant de Craig (50 tubes), en utilisant les deux phases suivantes : chloroforme, et solution aqueuse de phosphates (monopotassique et disodique) de pH 6, 0, isole également l'alcaloïde A ainsi que B et un troisième C.

Essais d'identification. — Plusieurs dizaines d'alcaloïdes de Lycopodes ont déjà été caractérisés. Nous avons pu effectuer des chromatographies sur papier phosphaté des trois alcaloïdes ci-dessus ainsi que de huit alca-

loïdes de référence fournis par le Professeur Mac Lean, de la Mc Master University (Ontario).

La lycopodine, la dihydrolycopodine, l'acrifoline, l'α- et la β-obscurine, l'annotinine, l'annotine, et l'alcaloïde L 8 ont été ainsi comparés à A, B et C.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Alcaloïdes.	R_f dans le butanol aqueux.	R_f dans le butanol acétique.
Lycopodine	0,37	0,65
Dihydrolycopodine	0,40	0,66
Acrifoline	0,15	0,50
α-obscurine	0,38	0,66
β-obscurine	0,44	0,48
Annotinine	0,58	0,44
Annotine	0,15	0,39
L 8	0,25	0,59
A	0,60	0,68
B	0,15	0,50
C	0,38	0,65

L'alcaloïde A ne s'identifie à aucun des alcaloïdes mentionnés ci-dessus.

L'alcaloïde B possède, dans deux solvants différents, des R_f semblables à l'acrifoline.

L'alcaloïde C présente un comportement chromatographique très voisin de la lycopodine et de la dihydrolycopodine.

Il faut souligner que les R_f indiqués ne doivent pas être considérés comme des valeurs absolues mais comme des moyennes, car les R_f varient entre certaines limites selon l'imprégnation du papier.

Il reste à confirmer par d'autres moyens (spectres en particulier) les indications fournies par la chromatographie.

(1) M. Paulhan, Directeur de l'Institut d'Études Centrafricaines de Brazzaville, précédemment à Madagascar, M. Heiby, Directeur du Laboratoire de Police Judiciaire de Tananarive, ainsi que les Services de Gendarmerie de l'Ile, ont bien voulu nous fournir le matériel végétal.

(2) BÖDEKER, *Liebig's Ann.*, 208, 1881, p. 363.

(Laboratoire de Botanique de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Toulouse.)

VIROLOGIE. — *Contrôle du vaccin antiaphteux par vaccination de poussins de 21 jours et séroneutralisation de leur sérum.* Note (*) de MM. **Horst Georg Petermann, Robert Lang** et **Czeslaw Mackowiak**, transmise par M. Gaston Ramon.

Bien que les méthodes de contrôle du vaccin antiaphteux préconisées aient été nombreuses ([1]), il semble qu'actuellement, comme pour la plupart des vaccins contre les maladies à virus, la séroneutralisation à partir des sérums d'animaux vaccinés soit la méthode la plus en faveur. C'est celle qu'actuellement nous appliquons couramment ([2]) en utilisant le sérum de bœufs vaccinés.

Or, des raisons d'ordre pratique et économique incitent à rechercher, pour le même travail, des animaux de laboratoire. Des essais ont été déjà réalisés dans ce sens ([3]) à ([6]) et nous avons voulu apporter notre contribution en essayant d'adapter à la fièvre aphteuse, ce qui depuis longtemps se pratique pour la poliomyélite avec le test d'extinction antigénique sur poussin et cobaye ([7]), ([8]).

Notre but a été, depuis deux ans, d'établir une comparaison pour les mêmes vaccins entre les résultats obtenus sur bovin et ceux obtenus sur poussin, afin de permettre l'élaboration éventuelle d'une méthode de contrôle utilisant uniquement le poussin comme animal de contrôle.

Matériel. — Nous avons, après plusieurs expériences, opté pour le poussin de 21 jours, qui nous est apparu comme le meilleur producteur d'anticorps.

Les vaccins antiaphteux ont été des vaccins saponinés mono et trivalents ([9]), ([10]), préalablement contrôlés sur bovins par épreuve virulente et séroneutralisation sur culture de cellules de rein de porc.

Techniques. — A la suite de quelques essais, nous avons abandonné la méthode d'extinction antigénique et donné la préférence à la méthode de vaccination simple plus conforme au but poursuivi. Nous opérons sur des lots de 20 à 60 poussins qui reçoivent, dans les muscles pectoraux, deux inoculations de 1 ml de vaccin chaque fois (soit 1/10e de la dose pour un bœuf), à 15 jours d'intervalle et sont ensuite saignés 15 jours après la dernière vaccination. Nous avons recherché d'autres intervalles de vaccination et de saignée, de 3 à 28 jours, avec vaccination simple ou répétée, sans obtenir le même succès. La technique de séroneutralisation utilisée sur culture de cellules de rein de porc a déjà été publiée ([1]), ([2]).

Résultats. — Le tableau ci-après donne, à titre indicatif, pour deux vaccins donnés, les résultats que nous avons obtenus sur bœuf et sur poussin. Il apparaît donc bien que les poussins produisent, après injection de vaccin antiaphteux, des anticorps spécifiques, révélables par séroneutralisation. En outre, les titres d'anticorps ainsi obtenus sur poussins sont égaux ou supérieurs à ceux obtenus sur bovins et nous avons pu vérifier

que leur valeur variait proportionnellement à la quantité d'antigène injectée. De tels résultats sont donc en faveur d'une application de la méthode au contrôle des vaccins antiaphteux. Néanmoins, seul un nombre important d'essais comparatifs, rendant possible une interprétation statistique, permettra d'établir des normes pour l'appréciation du vaccin. Nous essayons également d'aboutir à une simplification de la méthode. Ces études sont actuellement en cours.

Moyenne logarithme des titres.	Vaccin E 659 (Monovalent O).			Vaccin F 412 (Trivalent OAC).		
	O.	A.	C.	O.	A.	C.
Anticorps bovins	2,1	–	–	1,7	1,9	1,7
Anticorps poussins.... ...	2,1	–	–	2,3	2,2	1,9

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) C. Mackowiak, R. Lang, J. Fontaine, R. Camand et H. G. Petermann, 5e *Congrès de Standardisation biologique*, Jérusalem, 13-20 septembre 1959.

(2) C. Mackowiak, R. Lang, J. Fontaine et H. G. Petermann, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 571.

(3) S. Schmidt et L. Fogedby, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 31, 1949, p. 65.

(4) B. Ubertini, L. Nardelli, S. Barei et G. Santero, *Zbl. Vet. Med.*, 3, no 419 *bis*, 1956, p. 453.

(5) B. Schneider, *Mh. Tierheilk*, 5, 1953, p. 333.

(6) R. G. Cunha, J. A. B. Junior, U. M. Serrao et I. Torturella, *Gac. Vet.*, 19, 1957, p. 243.

(7) S. Gard, T. Weslen, A. Fagraeus, A. Svedmyr et G. Olin, *Arch. Ges. Virusforsch.*, 6, 1956, p. 401.

(8) Rapports techniques de l'O. M. S., no 145.

(9) H. G. Petermann, C. Mackowiak, R. Camand et R. Lang, *Symposium Int. Virologie*, Lyon, 27-29 juin 1958.

(10) C. Mackowiak, H. G. Petermann, R. Camand et R. Lang, *Bull. Acad. Vet. France*, mai 1959.

(*Institut Français de la Fièvre aphteuse, Lyon.*)

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 23 octobre 1961.)

Note présentée le 16 octobre 1961, de M. *Jean-Louis Guignard*, Embryogénie des Palmiers. Développement de l'embryon chez le *Chamærops humilis* L. :

Page 1834, 18e ligne, *au lieu de* coléorhyse, *lire* coléorhize.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1961.

(*Suite.*)

Institute for clinical and experimental surgery 1951-1961. *Prague.* Documentary excerpt of results achieved in Research Work. Praha, The State health publishing House, 1961; 1 vol. 21 cm.

Biologia si principiile culturii vinatului, de A. M. COMSIA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 30 cm.

Analiza si sinteza sistemelor automate liniare, de CHRISTOFOR VAZACA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Poliomielita, de ST. S. NICOLAU, Al. RĂDULESCU, N. M. CONSTANTINESCU, N. CAJAL, G. MARINESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Probleme de chirurgie experimentalà vascularà si cardiacà, de TIBERIU GHITESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Enzimele, de ILIE VASILESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Fauna republicii populare romîne. Insecta. Volumul XI. Fascicula IV. *Diptera, Fam. Œstridæ*, de G. DINULESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca Stiintelor tehnice. V. *Automatica si telemecanica sistemelor energetice.* Vol. III, de C. PENESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca de antropologie. II. *Cercetàri antropologice în tinutul Pàdurenilor-Satul Bàtrîna. Monographie*, de ST.-M. MILCU si HORIA DUMITRESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 29,5 cm.

Antoine-Laurent Lavoisier et le Journal d'histoire naturelle. Sur un portrait encore inconnu de Lavoisier, par LUCIEN SCHELER, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications.* Paris, Presses universitaires de France, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Paul Ancel, correspondant national 1873-1961, par A. GIROUD. Extrait du *Bulletin de l'Académie nationale de médecine*, tome 145, nos 16 et 17, 1961. Paris, Masson; 1 fasc. 24 cm.

Acta Paediatrica. Vol. 50, nov. 1961, suppl. 129. *Preluxation of the hip joint. Diagnosis and treatment in the Newborn and the Diagnosis of Congenital Dislocation of the Hip joint in Sweden during the Years* 1948-1960, by KURT PALMÉN. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB; 1 fasc. 24 cm.

The problem of fatigue in relation to the programme of " Basic education " in India. A contribution to some Problems in the Psycho-Physiology of Movitation, by GUNDAPPA RADJASEKHARAN. Thèse. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 24.5 cm.

Accademia nazionale dei XL, serie IV. Vol. XII (84° dalla fondazione). *Osservazioni sulle biocenosi del banco a Sabellaria di Lavinio*, di ESTER TARAMELLI RIVOSECCHI. Roma, 1961; 1 fasc. 31,5 cm.

Les journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. X. *Nutrition et glandes endocrines*, 26, 27, 28 et 29 octobre 1960. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1961; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Expédition française sur les récifs coralliens de la Nouvelle-Calédonie organisée sous l'égide de la fondation Singer-Polignac, 1960-1962. Volume préliminaire. Paris, Éditions de la fondation Singer-Polignac, 1961; 1 vol. 32 cm (présenté par M. Roger Heim).

Histoire générale des sciences, publiée sous la direction de RENÉ TATON. Tome III, *La science contemporaine*, Vol. I. *Le* XIXe *siècle*, par F. ABELÈS, G. ALLARD, P. ASTRUC, L. AUGER, E. BAUER, B. BEN YAHIA, G. CANGUILHEM, MAURICE CAULLERY, J. CHESNEAUX, I. B. COHEN, PIERRE COSTABEL, GEORGES DARMOIS, MAURICE DAUMAS, M. DURAND, R. FURON, P. HUARD, J. ITARD, JEAN-JACQUES, J. F. LEROY, J. LÉVY, CH. MORAZÉ, JEAN ORCEL, JEAN PIVETEAU, RENÉ TATON, ANDRÉE TÉTRY, MARIE-ANTOINETTE TONNELAT, A. P. YOUSCHKEVITCH, V. P. ZOULOV. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

Inventaire des collections historiques. *Histoire de l'enseignement*. Paris, Institut pédagogique national, 1961; 1 fasc. 21 cm.

Enquête sur les ressources naturelles du continent africain. La séismicité de l'Afrique (Bref aperçu bibliographique), par G. P. GORSHKOV. Paris, Organisation des nations unies pour l'Éducation, la Science et la Culture, 1961; 1 fasc. 27 cm (Édition provisoire).

Maurice Caullery 1868-1958, par DAVID KEILIN. Reprinted from *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, vol. 6, november 1961; 1 fasc. 25,5 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XCVII. *Méthodes de la cartographie de la végétation*, Toulouse 16-21 mai 1960. Paris, Éditions du C. N. R. S., 1961; 1 fasc. 24 cm.

Origines présumées et affinités de la flore de Madagascar, par HENRI HUMBERT, in *Mémoires de l'Institut scientifique de Madagascar*, série B, tome IX, 1959. Tananarive, 3e Congrès international de la P. I. O. S. A., 1957; 1 fasc. 26 cm.

Communauté européenne de l'énergie atomique. *Catalogue systématique des ouvrages*. Vol. I. *Sciences. Techniques*. Vol. II. *Général*. Bruxelles, Bibliothèque centrale, 1960; 2 vol. 29,5 cm.

Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer. Institut d'études centre-africaines. Laboratoire de botanique. *Inventaire des plantes vasculaires de la République du Congo déposées dans l'herbier de l'Institut d'études centre-africaines à Brazzaville*, par B. DESCOINGS. Brazzaville, 1961; 1 fasc. 26,5 cm (multicopié).

Acta IMEKO. 21-UAR-1. Separata. *Investigation on surface finish measurements*. (A) *Effect of surface finish on measurements precision*. (B) *Three dimensional measurement of surface finish*, by RASHED. 13-HU-3. *Industrial applications of an electronic statistical quality control instrument*, by A. AMBRÓZY. 25-AU-5. *Theorie, genauigkeitsgrenzen und Frequenzkompensation eines zweistufenstromwandlers*, von J. PAWLAT. 25-AU-6. *Ueberlastungsschutz von Elektrischen Metzinstrumenten*, von FRANZ STÖCKL. 21-HU-7. *Beitrag zur dreipunktmessung von Rundpassungen, Insbesondere bei grossen*

durchmessern, von E. LECHNER. 26-DK-8. *The application and generation of audio frequency random noise*, by JENS T. BROCH. 21-DOR-9. *Frequenzgangkorrekturen von Metzwandlern und vorschlag eines Gütewertes*, von WESCHNI. 11-IS-13. *The static sensivity of Gauges with Bourdon-Tubes*, by J. F. URY. 14-HU-14. *Accuracy — and stability — problems of automatic compensators taking in account the non-linear properties*, by A. AGOSTON. 14-HU-16. *Schleifkontaktloser elektronischer Automatischer Kompensator*, von THOMAS KEMÉNY. 24-HU-17. *Die statische Gegentaktmodulation von Photoelektronen-Vervielfachern*, von B. KISS. 26-HU-18. *Neue Methode zur Messung kleiner Kapazitäten*, von K. TARNAI. 23-FR-19. *Sources de rayonnement utilisées en pyrométrie optique*, par R. PEYTURAUX, M. ROUANNET, G. URBAIN. 23-CA-20. *And apparatus for measuring temperature and depth in the Ocean*, by T. M. DAUPHINEE, C. KIRBY, H. PRESTON-THOMAS. 25-AU-21. *Aus der Entwicklung elektrodynamischer Präzisionsmessgerate*, von JOSEF OSWALD KOLLER. 14-JA-22. *A new type hysteresis function generator*, by SADANU OHTERU. 11-HU-23. *Visuelle Methode zur Erleichterung des auffindens von Fehlern in elektrischen steuerungen*, von E. RITER. 14-USA-25. *Integrated measuring systems*, by V. R. BOULTON. 24-USA-26. *Standards and test methods in spectrophotometry*, by WILBUR KAYE, JAMES STEWART, RICHARD POULSON. 13-USA-28. *The role of instrumentation in the flight testing of Aircraft*, by JOHN K. STOTZ Jr. 23-USA-29. *Pyroelectric transducers for Heat-transfer measurements*, by T. A. PERLS, J. J. HARTOG. 25-USA-30. *A phase-measuring system for use with distorted, low-level wave shapes*, by D. MUSTER, H. B. AVERY. 11-USA-31. *Gas lubrication in instruments and control devices*, by J. H. LAUB. 21-UAR-35. *The relation between the* E *and the* M *systems*, by S. M. SOLIMAN. 14-JA-36. *A servo analyzer utilizing special rectangular waves*, by Y. OSHIMA, M. HAYASE. 21-HU-37. *Neues Verfahren zur Berechnung Pneumatischer Messköpfe*, von EMIL SZOMBATHY. 23-UK-38. *The measurement of the temperature of transparent materials*, by J. R. BEATTIE. 14-UK-39. *Methods of determining the dynamic performance of measuring instruments for use in process control systems*, by D. M. BISHOP. 01-BE-41. *L'exactitude dans les mesures*, par M. JACOB. 14-USA-42. *The measuring techniques associated with the standar recently developed by the Working group in Wide-band frequency transformers of the american institute of electrical engineers*, by ANDREW D. HASLEY. 24-UK-43. *The tools of spectrophotometry*, by M. J. ORVIS. 21-PO-44. *Zweckmässige Genauigkeit der rauheits-messungen und die beziehungen zwischen den Grundlegenden Rauheitskennzahlen für die Spanbearbeiteten Metalloberflächen*, von ANDRZEJ SADOWSKI. 25-PO-45. *Substitution in der Kompensierten Thomson-Brücke*, von JERZY SAWICKI. 25-PO-46. *The active resonant methods for determination of resistors time constants*, by T. ZAGAJEWSKI. 24-PO-47. *Der Thermomagnetische Sauerstoffanalysator mit kleiner Zeitkonstante*, von E. ROMER, J. PIOTROWSKI. 21-PO-48. *Ein neuer magnetischer Wandstärkenmesser*, von A. MACURA, S. MALZACHER. 24-UK-49. *The properties of a highly selective sodium ion-responsive electrode glass*, by G. MATTOCK. 13-JA-51. *An application of TV technique for counting*, by KUNIO MANO, GORO MATSUMOTO. 21-HU-53. *Ueber die präzisionsmessung von mehrere KM langen entfernungen*, von A. TARCZY-HORNOCH. 24-UK-57. *The measurement of small concentrations of dissolved oxygen*, by G. JESSOP, H. W. HOLY. 14-PO-58. *Dreizustandsschaltungen*, von ANDRZEJ SOWINSKI. 24-PO-59. *Trichomatisches Kolorimeter für Farbfernsehzwecke*, von JACEK KAMLER, 23-PO-60. *Wissenschaftliche und technische fragen der Thermoelektrischen Thermometrie*, von BRONISLAW SOCHOR. 11-CZ-63. *Ueber die Wahl des Ableseintervalles bei genauen Messungen und*

über seinen Einfluss auf die Verlasslichkeit des Resultates, von VACLAV SINDELAR. 24-CZ-64. *Polarographische analysatoren*, von JIRI, V. A. NOVAK. 11-CZ-65. *Qualitative Strömungsuntersuchungen in Flügebrad-Wassermessern*, von JOSEF SKAKALA. 24-PO-67. *Ein Kontinuierliches photoelektrisches Durchflusskolorimeter*, von H. MIKOSZA, M. KOWALSKI. 24-PO-69. *Die bestimmung von Kalzium nach der Methode der Flammenphotometrie*, von WANDA DZIEDZIANOWICZ. 23-PO-70. *The application of the venturi tube to the measurement of the Rate of coal dust flow transported by air*, by CZESLAW GRACZYK. 12-USA-71. *The role of quality control in instrument manufacture*, by EDWIN A. PECKER. 21-USA-72. *An indirect method of film thickness measurement in fluid film bearings*, by B. STERNLICHT. 11-HU-74. *Blattfeder-Parallelführungen*, von P. BONDY. 24-UK-75. *An apparatus for precision sectioning of metals for diffusion studies*, by A. BLACKBURN, H. M. MORRISON, A. F. BROWN. 23-HU-76. *Ueber die Eichung von Oberflächenberührungsthermometern*, von A. HAAS. 24-HU-77. *Five-decade transistorized self-compensating ionization vacuumGauge*, by GY. STRIKER, K. TARNAY. 12-HU-78. *Possibilities of a long range planning of instrumentation in a planned economy*, by GY. STRIKER. 26-HU-80. *Ein Gerät für das Messen der spezifischen leitfähighkeit von Halbleitern*, von ACS ERNÓ. 26-HU-81. *A new method for measuring AM-TO-PM conversion and AM-compressionx*, by T. SÁRKÁNY. 26-HU-83. *Ein neuer Leistungsmesser für Mikrowellen*, von GY. ALMÁSSY, M. UZSOKY. 27-HU-84. *Eine elektronische Impulszahl-und Speicherungsschaltung*, von GY. EMLER. 01-SU-89. *O strukture i osnownom soderjanii mejdunerodnogo elektrotekhnitcheskogo slovarja po grouppe* 20, par E. G. CHREMKOV, P. B. HOVITSKII, M. M. FETISOV. 01-SU-90. *Primenenie sovremennykh metodov izmeritel'noi tekhniki dlja analiza sostava vechtchestv*, par V. A. PAVLENKO, M. D. CHOÛTOV. 23-SU-91. *O fizitcheskukh osnowakh ponjatija ves'ma vysokikh temperatur i osovennostjakh ikh izmerenija*, par D. L. ORCHANSKII. *Istotchniki Kobelanii totchnoï tchastoty v sovremennoï tekhnike radiosvjazi*, par N. I. TCHISTJAKOV. 21-SU-93. *Primenenie stereoskopii dlja tekhnitcheskikh izmerenii*, par V. I. SARKIN. 14-SU-94. *Sistema teledinamometrirovanija rabot' gloubinnykh nasosov*, par A. A. ABDULLAEV. 12-SU-95. *Opyt avtomatizatsii proizvodstvennykh protsessov na osnove grouppovoï tekhnologii*, par V. I. GONTCHAROV. 14-SU-96. *Voprosy bystrodeistvija avtomatitcheskikh Kompensatorov i dinamitcheskoï korretksii pervitchnykh, preabrazovateleï*, par A. JA. LERNER, M. V. RYBOCHOV, I. M. PANASENKO. 23-SU-97. *O radiatsionnom izmerenii istinnoï temperatury tel pri real'nom kharaktere izloutchenija*, par D. JA. SVET. 25-SU-99. *Izmerenija reaktivnoi mochtchnosti i Koefficienta mochtchnosti pri nesinousoidal' nom toke i naprjajenii*, par P. B. OUSATIN. 25-SU-100. *Ferrozondovye magnitometry s nizkim porogom tchouvstvitel' nosti*, par IOU V. ATANAS' EV, I. G. GOL'DREER.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 DÉCEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

M. le **Président** rappelle que la séance annuelle des Prix aura lieu le samedi 9 décembre, au Louvre. En conséquence, l'Académie ne se réunira pas le lundi 11 décembre. La prochaine séance ordinaire aura donc lieu le 18 décembre. Elle sera la dernière de l'année, l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'an.

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Pruvost** fait don à l'Académie, pour ses Archives, d'une liasse de papiers scientifiques de **Étienne Mignot de Montigny** (1714-1782), membre de l'Académie royale des sciences, provenant des collections de **Jules Gosselet** (1832-1916), membre de l'Académie, Professeur de géologie à la Faculté des sciences de Lille.

M. **Raymond Turpin** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de médecine et chirurgie, par la mort de M. *Georges Guillain.*

M. **Umberto d'Ancona** rend compte de la séance inaugurale du Symposium commémoratif de l'œuvre « De sedibus et causis morborum per anatomen indagatis » de **Giovanni Battista Morgagni**, où il représentait l'Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Edmond Sergent** adresse en hommage à l'Académie le *Rapport sur le fonctionnement de l'Institut Pasteur d'Algérie en* 1959.

Les Ouvrages suivants sont présentés

— par M. **Robert Courrier** : l'*Annuaire du Collège de France pour* 1961-1962;

— par M. **Henri Humbert** : le premier fascicule, tome I de *Adansonia*, publié par le Muséum national d'histoire naturelle.

— par M. **Louis Fage** : *Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939, par Pierre Bonnet, Tome III.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Claude Bernard et la médecine expérimentale*, par Robert Clarke.

2° Amédée Fayol. 1° *Fontenelle*. 2° *Précurseurs oubliés*.

3° Office national des Universités et Écoles françaises. *Répertoire des laboratoires scientifiques*.

4° Académie des sciences de Géorgie. Institut mathématique A. M. Razmadze. D. E. Dolidze. *Nekotorye voprosy nestatsionarnogo tetchenija vjazkoï jidkosti* (*Quelques questions d'un courant non stationnaire d'un liquide visqueux*).

5° Id. *Vsesoiouznoe sovechtchanie po primenenijam metodov teorii funktsiï kompleksnogo peremennogo k zadatcham matematitcheskoï fiziki*, 20-27 *fevralja* 1961 (*Colloque panunioniste sur les applications des méthodes de la théorie des fonctions d'une variable complexe aux problèmes de physique mathématique*, 20-27 *février* 1961).

RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

Par la majorité absolue des suffrages exprimés,

M. **Roger Heim** est élu vice-président, pour l'année 1962;

MM. **Albert Caquot** et **Gabriel Bertrand** sont réélus Membres des Commissions administratives.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Nouvelles méthodes d'intégration des équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur.* Note (*) de M. **Pavel Drăgilă**, présentée par M. Henri Villat.

Partant de la méthode de Lagrange-Charpit, on trouve des méthodes nouvelles d'intégration des équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur.

1. Nous nous sommes proposé d'étudier des méthodes nouvelles d'intégration effective des équations non linéaires, d'ordre supérieur, généralisant la méthode de Lagrange-Charpit.

Prenons ici d'abord le cas des équations à deux variables indépendantes et à deux fonctions inconnues, que nous écrivons sous la forme

$$f(x, y, z, \bar{z}, p, q, \bar{p}, \bar{q}) = 0. \tag{1}$$

Il semble que ces équations furent étudiées, au moins partiellement par Charpit, mais son Mémoire ne fut jamais publié.

L'équation (1) peut admettre au moins une intégrale complète

$$\varphi(x, y, z, \bar{z}, a, b) = 0 \tag{2}$$

et une solution singulière

$$\omega(x, y, z, \bar{z}) = 0,$$

qu'on obtient par l'élimination des deux constantes a, b entre les relations

$$\varphi = 0, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial a} = 0, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial b} = 0.$$

Il est aisé de voir que, si cette solution singulière existe, elle peut être obtenue directement de l'équation (1). Dérivons pour cela l'égalité (2)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} p + \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{z}} \bar{p} = 0, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} q + \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{z}} \bar{q} = 0,$$

et puis tirons les expressions des deux dérivées

$$p = \theta(x, y, z, \bar{z}, a, b), \qquad q = \tau(x, y, z, \bar{z}, a, b).$$

Portant ensuite ces expressions dans l'équation (1) on obtient l'égalité (2) ou éventuellement une identité. Dans le premier cas, on peut dériver l'égalité (1) par rapport aux constantes a, b, moyennant les

expressions connues de p et q, le système correspondant étant compatible si l'on a, soit

(3) $$\frac{\partial f}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial q} = 0,$$

soit

(3') $$\frac{D(0, \tau)}{D(a, b)} = 0.$$

Si l'égalité (3') n'a pas lieu, la solution singulière existe, étant déterminée par les relations (1) et (3).

2. On sait que la solution singulière, si elle existe, ne dépend plus des dérivées p, q, $\bar{p}$, $\bar{q}$. Il s'ensuit alors que si l'on élimine les deux dérivées p, q, entre les relations (1) et (3), les autres deux dérivées $\bar{p}$, $\bar{q}$ s'éliminent d'elles-mêmes. Ceci doit avoir lieu évidemment aussi dans le cas des relations

$$f = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{q}} = 0.$$

Cette propriété remarquable, sans doute nouvelle, nous conduit tout naturellement à de nouvelles méthodes d'intégration des équations aux dérivées partielles d'ordre quelconque.

Développons cette méthode pour les équations du deuxième ordre, non linéaires, à deux variables indépendantes

(4) $$f(x, y, z, p, q, r, s, t) = 0.$$

Supposons que l'équation (4) admette une solution de la forme

(5) $$\varphi(x, y, z, p, q, a, b) = 0,$$

et que, partant de cette solution on puisse obtenir, par la méthode indiquée plus haut, une nouvelle solution

(6) $$\omega(x, y, z, p, q) = 0,$$

(que nous appellerons prime-singulière), en éliminant les constantes a, b entre les trois relations

$$\varphi = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b} = 0.$$

Différentions l'égalité (5) par rapport aux variables x, y, introduisons les notations

$$\frac{\partial p}{\partial x} = r, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = s, \quad \frac{\partial q}{\partial x} = \bar{s}, \quad \frac{\partial q}{\partial y} = t,$$

et ensuite éliminons les constantes a, b entre l'égalité (5) et les relations

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} p + \frac{\partial \varphi}{\partial p} r + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \bar{s} = 0, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} q + \frac{\partial \varphi}{\partial p} s + \frac{\partial \varphi}{\partial q} t = 0.$$

Nous obtenons ainsi une nouvelle équation

(7) $$F(x, y, z, p, q, r, s, \bar{s}, t) = 0,$$

qui, pour $\bar{s} = s$ se réduit à l'équation (4). La difficulté du problème consiste en la détermination de l'équation (7) moyennant l'équation (4). Nous verrons plus loin que cela est possible, au moins dans le cas où l'équation (4) est algébrique par rapport à r, s, t. A cet effet nous écrirons chaque s, dans l'équation (4), avec un indice s_1, s_2, ..., s_i, et puis remplacerons dans l'équation qui en résulte

$$F^*(x, y, z, p, q, r, s_1, \ldots, s_i, t) = 0,$$

chaque terme $a_i s_i^n r^h t^l$ (le coefficient a_i étant indépendant de r et t), par un polynome homogène $\sum a_i^{jk} s^j \bar{s}^k r^h t^l$, de telle manière que les coefficients a_i^{jk} satisfassent les conditions

$$\sum_{jk} a_i^{jk} = a_i.$$

Nous obtenons ainsi une nouvelle équation

$$\Phi(x, y, z, p, q, r, a_i^{jk} s^j \bar{s}^k, s) = 0.$$

Il nous reste encore à déterminer les coefficients a_i^{jk} de manière que, si l'on élimine les dérivées r et s entre les relations

$$\Phi = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial s} = 0,$$

on trouve une relation qui soit indépendante de $\bar{s}$ et t. Si cela est possible, alors on doit aboutir à la même relation par l'élimination des dérivées $\bar{s}$ et t entre les relations

$$\Phi = 0 \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{s}} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0.$$

Il est aisé de former des exemples concrets; ainsi l'équation

$$rt + rs + s\bar{s} + st - xr - ys - x\bar{s} - yt + p + q = 0.$$

3. Un autre problème intéressant est celui de déterminer effectivement une intégrale complète (5), moyennant la solution singulière (6). Cela est possible dans des cas simples, mais les calculs sont assez longs.

Nous reviendrons dans un autre travail sur cette question.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. LAGRANGE, *Abhandlungen der Berliner Akademie*, 1772, 1774.

(2) J. LEGENDRE, *Mémoire sur l'intégration des équations aux différences partielles*, 1787.

(3) G. DARBOUX, *Mémoire sur les solutions singulières des équations aux dérivées partielles du premier ordre*, 1883.

(4) E. GOURSAT, *Leçons sur les équations aux dérivées partielles du premier ordre*, 1890.

(5) E. LAINÉ, *Précis d'Analyse mathématique*, II, chap. II et III.

LINGUISTIQUE QUANTITATIVE. — *Sur la distribution des unités lexicales dans le français écrit.* Note de (*) M. **René Moreau**, présentée par M. Joseph Pérès.

La lognormalité ([1]) de la distribution de la longueur des mots dans tout lexique constitué en ne considérant que les mots entièrement fléchis différents d'un corpus (*formes verbales*) est la conséquence d'une optimisation codique. Cette lognormalité dépend de trois constantes, dont une allonge virtuellement le mot de plusieurs lettres.

1. Nous appellerons :

— *symboles élémentaires* d'un code, les s constituants physiques élémentaires à partir desquels l'information est présentée sous forme utilisable pour sa transmission par un canal de liaison : ceux du français écrit sont les 39 signes diacritiques;

— *groupe codique*, toute combinaison des symboles élémentaires représentant, en principe, un seul des objets à coder;

— *code régulier*, un code dans lequel tous les groupes codiques ont la même longueur; *code irrégulier* tout code dont un au moins des groupes codiques a une longueur différente de celle des autres.

2. Un codage régulier permet de représenter N objets avec le minimum d'information. Un codage irrégulier optimal devra donc, quant

a. à la longueur de ses groupes être *adapté* et *efficace*.

Savoir qu'un groupe a une longueur i apporte une information égale à $-\log(i/P)$ avec $P = \sum_i{}_1^p i$ où p est la longueur maximale d'un groupe.

Si N objets sont à représenter et si un codage régulier utilise pour ce faire des groupes de longueur k, un codage irrégulier sera adapté si

$$\sum_i{}_1^p n_i \log i = \mathrm{N} \log k, \tag{1}$$

n_i étant le nombre de groupes de i lettres.

Nous avons alors

$$\frac{1}{\mathrm{N}} \sum_i{}_1^p n_i \log^2 i = (1 + \theta^2) \log^2 k. \tag{2}$$

Nous mesurerons l'efficacité du codage par le nombre $\mathrm{E} = 1/\theta^2$. E est infini dans le cas d'un codage régulier;

b. au nombre de ses groupes de longueur i, pour k et θ^2 donnés, être tel que

$$-\sum_i \frac{n_i}{\mathrm{N}} \log \frac{n_i}{\mathrm{N}} \quad \text{maximal.} \tag{3}$$

avec la condition triviale

$$\sum_i \frac{n_i}{\mathrm{N}} = 1. \tag{4}$$

3. Une solution approchée des conditions (1), (2), (3) et (4) est donnée par une fonction de la forme

$$(5) \qquad f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\theta\log k}\frac{1}{x}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\log x-\log k}{\theta\log k}\right)^2\right],$$

telle que

$$\int_0^{2-\alpha} f(x)\,dx=\frac{n_1}{N} \qquad \text{et} \qquad \int_{i-\alpha}^{i+1-\alpha} f(x)\,dx=\frac{n_i}{N} \qquad \text{avec} \quad 0<\alpha<1.$$

La distribution des longueurs des groupes codiques d'un code irrégulier optimal doit donc être lognormale. θ, racine carrée de l'inverse de l'efficacité, est le coefficient de variation d'une variable de Gauss, N ($\log k$, $\theta \log k$).

Cette lognormalité est indépendante de toute considération probabiliste. Elle suppose seulement $s^i > n_i$.

Elle doit se rencontrer dans tout code homogène qu'il s'agisse des adresses d'un dictionnaire ou des formes verbales d'un corpus.

Pour le montrer, puisque l'aléa augmente θ, toute étude doit porter sur un ensemble ayant suffisamment d'éléments différents.

4. Les dépouillements mécanographiques nécessaires à la présente étude nous ont été fournis par le Centre d'Études du Vocabulaire Français de Besançon.

On constate que la lognormalité ne s'obtient qu'après augmentation de la longueur des mots d'une quantité φ_0. Le groupe codique du langage est donc une unité de longueur supérieure à celle du mot. Peut-être s'agit-il du syntagme autonome ?

TABLEAU I.

i.	n_i. (I).	(II).	(III).	(IV).	i.	n_i. (I).	(II).	(III).	(IV).
1........	3	2	11	11	9....	11 385	293	135	20
2........	86	29	41	26	10....	9 665	187	51	9
3........	440	11	104	29	11....	7 232	91	31	2
4........	1 604	293	212	58	12....	5 138	48	15	5
5........	4 242	491	298	67	13....	3 377	17	7	-
6........	7 301	577	340	56	14....	2 027	6	3	-
7........	10 235	585	311	35	$\geq$15....	-	5	-	-
8........	11 714	468	201	26					

i.	(I) n_i.	i.	(I) n_i.	i.	(I) n_i.
15.............	1175	18.............	169	21................	15
16.............	639	19.............	93	22................	13
17.............	311	20.............	47	23 et plus.........	6

Aux facteurs aléatoires près, φ_0 et θ restent constants dans toute partie ou réunion des parties d'un corpus.

Tout accroissement ou contraction de l'ensemble N se fait donc en fonction de la longueur de ses éléments par le changement de variable $\rho = x^{1/\rho}$.

5. *Exemples :* Dans le *Littré* (éd. Gallimard-Hachette) 76 918 adresses (I); Le Gougenheim, *Dictionnaire fondamental* (éd. Didier) 3 204 adresses (II); les *Plaideurs* de Racine (1 770 formes verbales) (III); les scènes XI à XIV des *Plaideurs* (344 formes verbales) (IV); on trouve approximativement

$$\rho_{0\mathrm{I}} = 7 - \alpha, \qquad \rho_{0\mathrm{II}} = 7 - \alpha, \qquad \rho_{0\mathrm{III}} = 12 - \alpha, \qquad \rho_{0\mathrm{IV}} = 12 - \alpha,$$
$$\log k_{\mathrm{I}} = 1,183, \qquad \log k_{\mathrm{II}} = 1,119, \qquad \log k_{\mathrm{III}} = 1,2455, \qquad \log k_{\mathrm{IV}} = 1,225,$$
$$\theta_{\mathrm{I}} = 0,0634, \qquad \theta_{\mathrm{II}} = 0,0634, \qquad \theta_{\mathrm{III}} = 0,042, \qquad \theta_{\mathrm{IV}} = 0,0455.$$

Le dictionnaire du français fondamental apparaît donc, en ce qui concerne la longueur de ses adresses, comme un échantillon du *Littré*.

$\rho_{0\mathrm{I}} = \rho_{0\mathrm{II}} = 7 - \alpha$ et $E_{\mathrm{I}} = E_{\mathrm{II}} = 250$ sont les valeurs minimales trouvées pour ρ_0 et E_{I}.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Herdan, *Type-token Mathematics*, Mouton and Co, p. 133 et suiv.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Perfectionnements apportés à l'anémomètre à fil chaud à température constante par l'utilisation d'une « chaîne de diodes » comme circuit de linéarisation.* Note (*) de MM. **Christian Hussenot** et **Francis Ricou**, présentée par M. Henri Villat.

L'anémomètre à fil chaud que nous avons initialement utilisé était essentiellement basé sur le type A, à courant continu, de Hubbard [1] : dans ce dispositif, un circuit comprenant un tube pentode à caractéristique appropriée, donne une tension directement proportionnelle à la vitesse moyenne de l'écoulement d'air normal au fil. Toutefois, ce dispositif conduit à une résistance mécanique insuffisante pour les vitesses de l'écoulement étudié.

Afin d'obtenir une linéarisation plus stable et plus souple, tout en utilisant des fils de caractéristiques très différentes, nous avons adopté un montage de chaînes à diodes, lignes non linéaires, permettant d'obtenir la puissance instantanée n d'un signal quelconque. Des chaînes donnant les puissances $n = 2$ et $n = 3$ ont déjà été utilisées [2], [3], [4], en particulier pour mesurer les coefficients de dissymétrie et d'aplatissement des fluctuations de vitesses. Dans l'emploi de fils dont le diamètre varie entre 3 et 6 μ, une suite de 11 chaînes donnant les puissances $n = 2,2$, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2 et 3,3 permet dans chaque cas d'obtenir un rapport linéaire entre la vitesse moyenne et la tension de sortie de la chaîne appropriée.

Une chaîne, représentée sur la figure 1, est considérée comme une ligne comprenant des impédances Z_N et des polarisations E_N. Pour obtenir un courant de sortie proportionnel à la puissance $n^{\text{ième}}$ de la tension d'entrée V_N, il suffit de choisir les polarisations E_N de manière à ce que les diodes deviennent successivement conductrices. Les diodes D_N, du type semi-conducteur au germanium, permettent également d'éviter que les

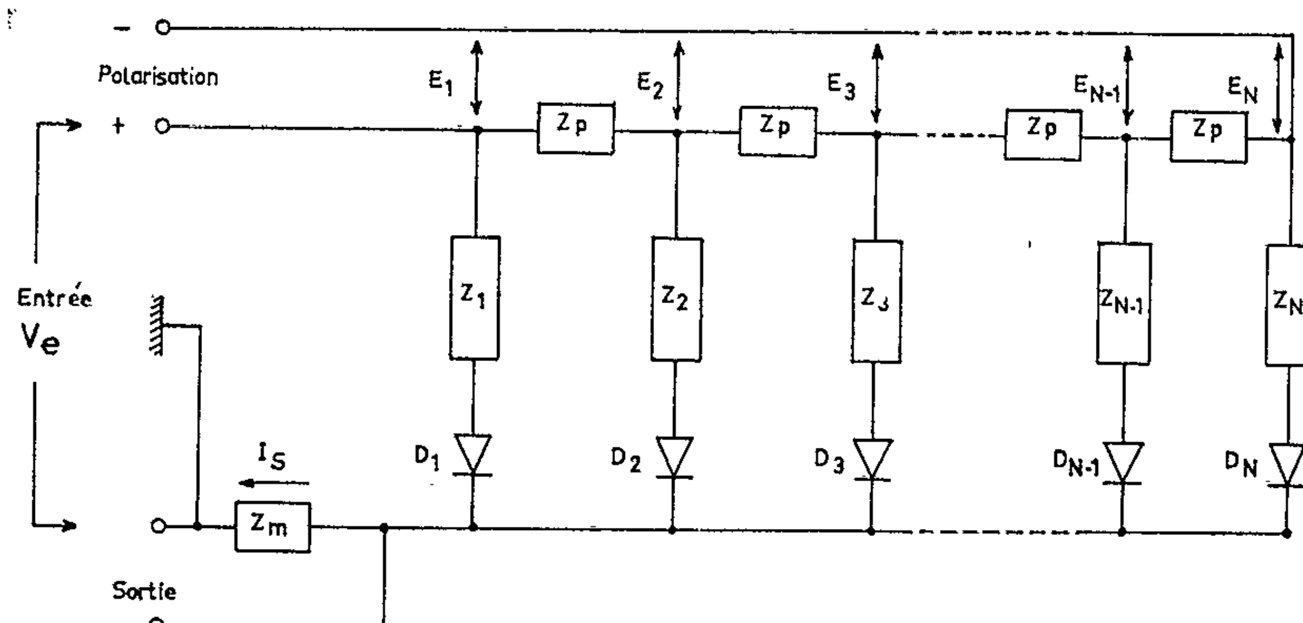


Figure 1

courants inverses provenant des polarisations ne traversent la résistance de mesure. Le signal de sortie peut être mesuré entre point chaud et masse.

Pour chaque fil utilisé et pour une gamme de vitesses moyennes déterminée, il convient de rechercher la valeur de n donnant la linéarisation correspondante. On constate que, en pratique, trois points de mesures (vitesse maximale, vitesse minimale et une vitesse intermédiaire) suffisent à un étalonnage précis. Une puissance trop faible donnera une courbe concave vers le haut, une puissance trop forte une courbe concave vers le bas (*fig.* 2). Pour une gamme de vitesses donnée, on peut toujours trouver une droite présentant très peu de dispersion et possédant une

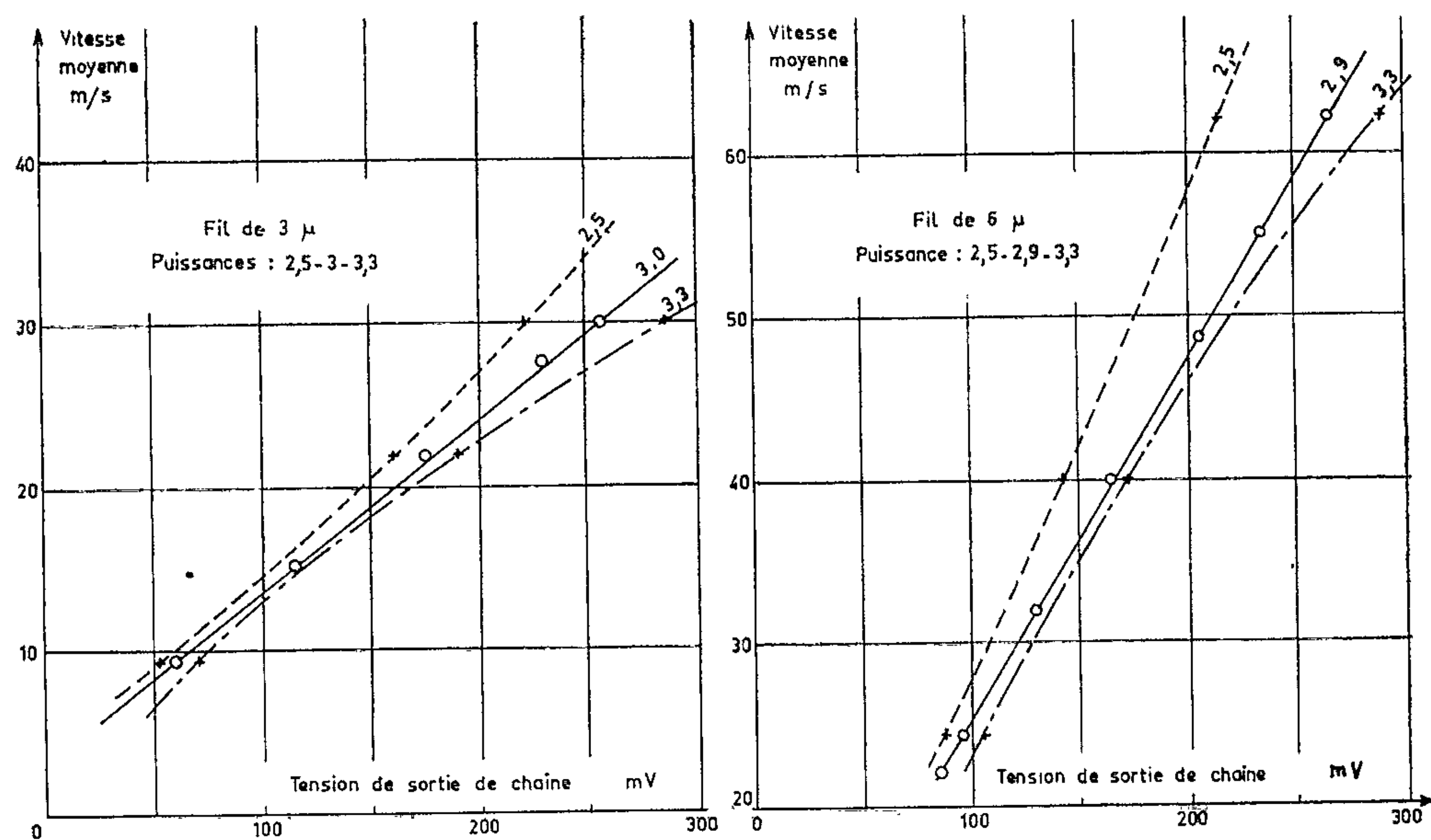


Figure 2

parfaite stabilité. Le montage ainsi réalisé présente donc sur le circuit à tube pentode, l'avantage d'une plus grande souplesse d'utilisation, avec un étalonnage simple et rapide.

L'adaptation des chaînes à l'anémomètre nécessite un amplificateur à courant continu, à contre-réaction. L'ensemble « amplificateur-chaîne » a une réponse linéaire dans la bande des fréquences comprises entre 2 Hz et 100 kHz. Le déphasage est nul jusqu'à 20 kHz et prend la valeur de 8° à 100 kHz.

Utilisant les pentes des droites d'étalonnage (*fig.* 2) nous avons, au moyen d'un voltmètre électronique, mesuré l'intensité des fluctuations longitudinales sur l'axe d'un jet libre. Sur la figure 3 nous comparons nos résultats à ceux obtenus par Corrsin et Uberoi [5]. On constate un bon accord d'ensemble entre nos résultats et les leurs.

Enfin, il nous a été possible d'adapter les chaînes de linéarisation à la mesure d'autres composantes des fluctuations de vitesses, notamment des

fluctuations transversales, par la méthode des fils croisés. En utilisant deux voies identiques, recevant les signaux provenant de deux fils chauds, nous obtenons à la sortie des deux blocs de chaînes, deux signaux instan-

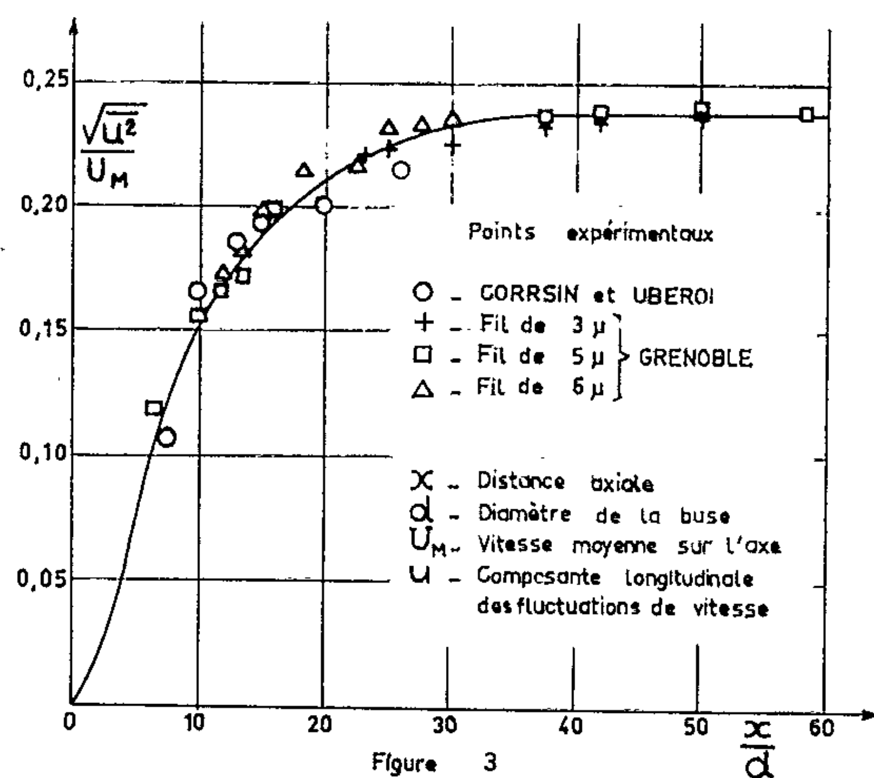


Figure 3

tanés e_1 et e_2, dont nous désirons faire la somme et la différence. Dans l'anémomètre du type Hubbard, ces opérations étaient effectuées au moyen

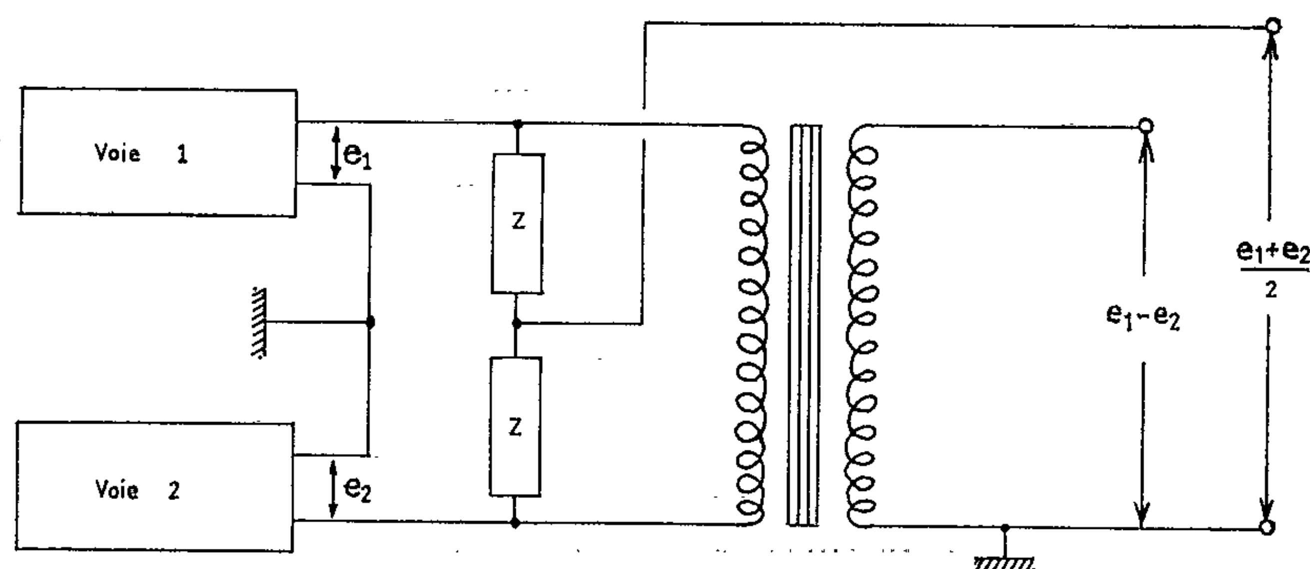


Figure 4

d'un amplificateur symétrique et d'un pont octogonal. Ici, un transformateur, de rapport l'unité, de bande passante 1 Hz-80 kHz, et deux résistances de précision de même valeur sont suffisants. On réalise alors le montage de la figure 4.

(*) Séance du 27 novembre 1961.
(1) P. G. Hubbard, *State University of Iowa*, n° 432, Bul. 37,
(2) L. S. G. Kovasznay, *N.A.C.A.*, Report 1209, 1954.
(3) R. Betchov, *Univ. Maryland*, TN-BN-30, 1954.
(4) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2850.
(5) S. Corrsin et M. S. Uberoi, *N.A.C.A.*, Report 998, 1950.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les caractéristiques des ondes simples dans les milieux réactifs.* Note (*) de MM. **Antoni K. Oppenheim** et **Raul A. Stern**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Comme nous l'avons déjà montré ([1]), les caractéristiques fondamentales d'une onde plane non permanente, se propageant dans un milieu réactif, sont entièrement définies à l'aide des expressions de la célérité, équation (11) de la référence ([1]), et de relations d'invariance, équation (12). Lorsque l'onde est une onde simple, toutes les variables y_j figurant dans ces expressions étant fonction d'une seule variable $y_0 : y_j = y(y_0)$, ces expressions sont identiquement satisfaites. Les caractéristiques fondamentales de l'onde sont donc obtenues directement à partir des équations de conservation, exprimées sous la forme des équations (1) de la référence ([1]), en remarquant que la différenciation par rapport à y_0 donne simplement

$$\frac{d\Phi_i}{dy_0}\frac{\partial y_0}{\partial t}+\frac{d\Psi_i}{dy_0}\frac{\partial y_0}{\partial x}=0 \qquad (i=1,\,2,\,3). \tag{1}$$

Cette expression, comparée à celle qui définit la célérité de propagation de l'onde, $\omega(x,\,t)$,

$$\frac{\partial y_0}{\partial t}+\omega\frac{\partial y_0}{\partial x}=\frac{dy_0}{dt} \tag{2}$$

permet d'écrire

$$\omega=\frac{d\Psi_i}{d\Phi_i} \qquad (i=1,\,2,\,3) \tag{3}$$

et

$$\frac{dy_0}{dt}=0. \tag{4}$$

Les trois équations (3) définissent sous une forme différentielle la célérité de propagation et la relation d'invariance. L'équation (4) exprime la propriété fondamentale de l'onde simple, à savoir que les caractéristiques sont les lignes de valeurs constantes des variables dépendantes. En particulier, ces caractéristiques sont, en coordonnées temps-espace, des droites, pour $y_0 = \text{Cte}$, $\omega = \omega(y_0) = \text{Cte}$, et c'est cette dernière propriété qui constitue la condition principale pour les solutions de similitude.

2. En suivant la méthode décrite ici, nous avons pu arriver aux relations d'invariance dans deux cas d'ondes simples : l'onde polytropique dont la propagation est influencée par le frottement et l'onde se propageant dans un mélange subissant une réaction chimique réversible selon la loi d'action de masse.

2.1. Dans le premier cas, l'effet de frottement doit être simulé par l'effort de résistance qui est une fonction de variables dépendantes. Par exemple, si l'on prend $\sigma = p + (c/2)\,\rho u^2$ et $q = (c/2)\,\rho u^3$, on obtient la

solution suivante, valable pour des valeurs de $c \ll 1$:

(5) $$\frac{p}{p_0}=\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{n}{n-1}}$$

pour le changement d'état à travers l'onde;

(6) $$\omega = u \pm (1+2c)\sqrt{1+2\frac{\gamma-1}{\gamma}c}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{n-1}{2n}} a_0$$

pour la célérité de propagation, et

(7) $$\frac{\Delta u}{a_0}=\frac{2}{\gamma-1}\sqrt{1+2\frac{\gamma-1}{\gamma}c}\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{n-1}{2n}}-1\right]$$

pour la relation d'invariance, a_0 étant la célérité du son dans l'état stationnaire du gaz immédiatement devant l'onde, γ le rapport des chaleurs spécifiques et $n = \gamma \{1 + 2[(\gamma - 1)/\gamma] c\}$.

2.2. Dans le second cas, avec $\sigma = P$, $e = \Theta/(\gamma - 1) + q$, $q \sim \exp(-E^*/\Theta)$ où $\Theta = RT$ (T, température absolue), E^*, l'énergie d'activation constante et R, la constante du gaz, les résultats obtenus sont :

(8) $$\frac{p}{p_0}=\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}\exp\left(\int\frac{dq}{\Theta}\right)$$

pour le changement d'état à travers l'onde;

(9) $$\omega = u \pm \sqrt{\gamma\Theta}$$

pour la célérité de propagation, la relation d'invariance s'exprimant ici, sous la forme différentielle, par

(10) $$du=\left[\frac{\sqrt{\gamma}}{\gamma-1}+\frac{dq}{d\Theta}\right]\frac{d\Theta}{\Theta}.$$

Par exemple, pour le mélange $H_2 + I_2$, dont la température est initialement de 15°C, $e/e_0 = 2{,}73\,\alpha^2 + (q/e_0)$ et $q/e_0 = 1{,}42 \exp(-2{,}53/\alpha^2)$ où $\alpha = a/a_0 = (T/T_0)^{1/2}$ (a étant la célérité locale du son), l'intégration de l'équation (8) donne

(11) $$\log\left(\frac{p}{p_0}\right)=2\frac{\gamma}{\gamma-1}\log\alpha+1{,}42\left[0{,}115-\left(\frac{1}{\alpha^2}+0{,}4\right)\exp\left(-\frac{2{,}53}{\alpha^2}\right)\right]$$

et celle de l'équation (10) :

(12) $$\frac{\Delta u}{a_0}=\frac{2}{\gamma-1}(\alpha-1)+3{,}4\left[0{,}0852-\frac{1}{\alpha^2}\,erfc\left(\frac{1}{\alpha}\right)+\frac{2}{\alpha}\,ierfc\left(\frac{1}{\alpha}\right)-2\,i^2 erfc\left(\frac{1}{\alpha}\right)\right].$$

On remarquera que les premiers termes de ces expressions correspondent au processus isentropique d'un gaz inerte; les suivants tiennent compte de la réaction chimique.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) A. K. OPPENHEIM et R. A. STERN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 64.

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul des ailes de forme en plan quelconque, en régime supersonique.* Note de M. **Maurice Fenain**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Dans une Note précédente [1] — dont les notations ne seront par rappelées — nous avons exposé une méthode de résolution de l'équation linéarisée qui régit les écoulements autour d'obstacles tridimensionnels, en régime supersonique. A titre d'exemples, nous traitons ici, par cette méthode, certains problèmes d'ailes seules. Ces ailes, voisines du plan $y=0$ et symétriques par rapport au plan $x=0$, sont telles que la projection du bord d'attaque sur $y=0$ ait pour équation $|x|=h(t)$ avec $h(0)=0$ et $h(1)=1$, $h(t)$ étant de l'ordre de $t^m (m \geqq 1)$ pour $t \cong 0$.

2. Pour l'aile épaisse, sans incidence, symétrique par rapport au plan $y=0$, notons $l\,g(t, x)$ la cote de la surface à l'extrados. Sur $y=+0$, si $|x| \leqq h(t)$, $w(t, x) = \partial g/\partial t$ et si $|x| > h(t)$, $w=0$.

On se donne $w = w^*(t, x)$ sur l'aile, ou, ce qui revient au même, $g(t, x)$. Cette donnée, qui est reportée sur le plan $y=0$, est indépendante de ε. A t donné, $w^*(t, x)$ est une fonction de x qui peut présenter des sauts pour $|x| \leqq h$.

Au premier pas de l'itération, le potentiel est donné, dans le développement intérieur, par $F_{0,0}$ tel que $\Delta F_{0,0}=0$. Si $F_{0,0}$ est décomposé en deux termes harmoniques $P_{0,0}$ et $Q_{0,0}$ et si $P_{0,0} = \mathrm{Re}[\mathcal{P}_{0,0}(z)]$ satisfait aux données sur le plan $y=0$, on a

$$\mathcal{P}_{0,0} = \frac{1}{\pi}\int_{-h(t)}^{h(t)} w^*(t, \xi)\log(z-\xi)\,d\xi. \tag{1}$$

On décompose de même les termes polyharmoniques

$$F_{\nu,0} = P_{\nu,0} + Q_{\nu,0} = \mathrm{Re}[\mathcal{P}_{\nu,0}(z, \bar z) + \mathcal{Q}_{\nu,0}(z, \bar z)].$$

Notons $L_\nu(x)$ la primitive $\nu^{\text{ième}}$ de $\log x$, soit

$$L_\nu(x) = \frac{x^\nu}{\nu!}(\log x - s_\nu), \qquad \text{avec} \quad s_\nu = \sum_{p=1}^{\nu}\frac{1}{p} \qquad (s_0 = 0).$$

Les termes $\mathcal{P}_{\nu,0}(z, \bar z)$ donnés par

$$\mathcal{P}_{\nu,0} = \frac{1}{\pi}\frac{\partial^{2\nu}}{\partial t^{2\nu}}\int_{-h}^{h} w^*(t, \xi)\frac{(\bar z-\xi)^\nu}{\nu!}L_\nu(z-\xi)\,d\xi \qquad (\nu \geqq 0) \tag{2}$$

vérifient les équations d'intercompatibilité $\partial^2\mathcal{P}_{\nu,0}/\partial z\,\partial \bar z = (\partial^2/\partial t^2)\,\mathcal{P}_{\nu-1,0}$. Ils sont tels que $\overset{w}{P}_{\nu,0} = -\mathrm{Im}\,(\partial\mathcal{P}_{\nu,0}/\partial z - \partial\mathcal{P}_{\nu,0}/\partial \bar z) = 0$ pour $y=0$, si $\nu \geqq 1$; par conséquent, les $P_{\nu,0}$ $(\nu \geqq 1)$ ne perturbent pas les données aux limites.

De la comparaison des développements pour r grand de $P_{\nu,0}$ et $F_{\nu,0}$, on déduit que $\beta_{n,\nu,0} = 0$ et que

$$(3) \qquad \alpha_{n,\nu,0} = \frac{-\varepsilon_0^n}{\pi} \frac{1}{\nu!(\nu+n)!} \frac{d^{2\nu}}{dt^{2\nu}} \int_{-h}^{h} w^*(t, \xi)\, \xi^{2\nu+n}\, d\xi,$$

où $\varepsilon_0^0 = 1$ et $\varepsilon_0^n = 2$ pour $n \neq 0$. Comme $w^*(t, -\xi) = w^*(t, \xi)$, les $\alpha_{2p+1,\nu,0}$ sont nuls.

On détermine les $Q_{\nu,0}$ en faisant la différence des développements de $F_{\nu,0}$ et $P_{\nu,0}$. D'où

$$(4) \qquad Q_{\nu,0} = \sum_{l=0}^{\nu} \sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n r^{2l-n} \cos n\theta}{l!(l-n)!} \frac{d^{2l+1}}{dt^{2l+1}} [\log t \star \alpha_{n,\nu-l,0}(t)].$$

On vérifie que ces termes ne modifient pas les données aux limites.

On peut aussi exprimer $Q_{\nu,0}$ par itération à partir de $Q_{0,0}$. Comme

$$Q_{0,0} = \mathfrak{Q}_{0,0} = -\frac{1}{\pi} \frac{d}{dt} \left[\log t \star \int_{-h(t)}^{h(t)} w^*(t, \xi)\, d\xi \right],$$

on trouve

$$(5) \qquad Q_{\nu,0} = \mathfrak{Q}_{\nu,0} = -\frac{1}{\pi} \frac{\partial^{2\nu+1}}{\partial t^{2\nu+1}} \int_0^t \log(t-\tau)\, d\tau \int_{-h(\tau)}^{h(\tau)} w^*(\tau, \xi) \frac{(z-\xi)^\nu}{\nu!} \frac{(\bar{z}-\xi)^\nu}{\nu!} d\xi.$$

Les $F_{\nu,\mu}$, pour $\mu \neq 0$, se calculent par les mêmes procédés. Ainsi, pour $\mu = 1$, à partir de $F_{0,1} = -\alpha_{0,0,0}$, la méthode itérative donne

$$(6) \qquad F_{\nu,1} = \frac{1}{\pi} \frac{\partial^{2\nu}}{\partial t^{2\nu}} \int_{-h}^{h} w^*(t, \xi) \frac{(z-\xi)^\nu}{\nu!} \frac{(\bar{z}-\xi^\nu)}{\nu!} d\xi.$$

En procédant par identification avec le développement de $F_{\nu,1}$, pour r grand, on trouve

$$(7) \qquad F_{\nu,1} = -\sum_{l=0}^{\nu} \sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n r^{2l-n} \cos n\theta}{l!(l-n)!} \alpha_{n,\nu-l,0}^{(2l)}.$$

L'identification précise aussi les $\gamma_{n,\nu,1}$. On a nécessairement $\gamma_{n,\nu,1} = 0$. Les données aux limites ne sont pas perturbées et les $F_{\nu,1}$ ne comportent que des termes bornés.

Compte tenu des différentes conditions à satisfaire, on montre, de proche en proche, que $F_{\nu,\mu} = 0$ pour $\mu \geq 2$.

En définitive, pour l'aile épaisse, doublement symétrique, sans incidence, dont la forme en plan est limitée par $|x| = h(t)$ et dont la pente en direction de l'écoulement est donnée, à l'extrados, par $w^*(t, x)$, le potentiel de perturbation est connu complètement, sous forme développée, par

$$(8) \qquad \varphi = bF = b \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^{2\nu} \left[F_{\nu,0} + \log\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) F_{\nu,1} \right],$$

où les $F_{\nu,0}$ et $F_{\nu,1}$ sont tous exprimés, à l'avance, en fonction de $h(t)$ et de $w^*(t, x)$ (2), (5), (6). On en déduit, par dérivation, le coefficient de pression $Cp = -2u = -(2b/l)(\partial F/\partial t)$.

Notons qu'on peut exprimer les $F_{\nu,0}$ et $F_{\nu,1}$, ainsi que les $\alpha_{n,\nu,0}$, à l'aide de $g(t, x)$. Puisque $g[t, h(t)] = 0$, on a, par exemple,

$$(9)\qquad \alpha_{n,\nu,0} = \frac{-\varepsilon_0^n}{\pi}\,\frac{1}{\nu!\,(\nu+n)!}\,\frac{d^{2\nu+1}}{dt^{2\nu+1}}\int_{-h}^{h} g(t,\xi)\,\xi^{2\nu+n}\,d\xi.$$

Si $S = bl\sigma(t)$ est l'aire d'une section transversale, on peut écrire, en particulier, $\alpha_{0,0,0} = -(2\pi)^{-1}\sigma'(t)$.

3. Dans le cas de l'aile sans épaisseur, on se donne le potentiel sur le plan $y = 0$. Avec $F = F^*(t, x)$ pour $|x| < h(t)$ et $F = 0$ pour $|x| \geqq h(t)$, le problème est formellement identique à celui qu'on aurait traité en 2 si l'on avait recherché

$$\overset{w}{F} = w = \frac{\partial F}{\partial y} = i\left(\frac{\partial F}{\partial z} - \frac{\partial F}{\partial \bar{z}}\right).$$

Le potentiel est donc de la forme (8) où les $F_{\nu,0}$ et $F_{\nu,1}$ sont obtenus en dérivant les précédents par rapport à y et en changeant w^* en F^*. Dans ce cas, $\alpha_{n,\nu,0} = 0$ et

$$(10)\qquad \beta_{n,\nu,0} = \frac{2}{\pi}\,\frac{n}{\nu!\,(\nu+n)!}\,\frac{d^{2\nu}}{dt^{2\nu}}\int_{-h}^{h} F^*(t,\xi)\,\xi^{2\nu+n-1}\,d\xi \qquad (n \geqq 1),$$

d'où, compte tenu de la parité de F^*, $\beta_{2p,\nu,0} = 0$.

En dérivant F par rapport à y on obtient w qu'on peut exprimer, en particulier, sur le plan $y = 0$. L'intégration par rapport à t fournit la cote en chaque point de l'aile.

4. Au stade de l'application, les calculs se trouvent simplifiés du fait qu'on ne porte l'attention que sur les expressions de u, w ou g dans le plan $y = 0$ ($z = \bar{z} = x$).

Certaines données, analogues à celles rencontrées pour les écoulements homogènes ([2]), sont particulièrement intéressantes en ce sens qu'elles permettent de déterminer, à l'avance, les éléments nécessaires au calcul de très larges familles d'ailes. C'est le cas, par exemple, des données polynomiales ou des données du type $a_q(t)\,x^q\sqrt{h^2 - x^2}$ dont on peut faire des combinaisons où l'on dispose encore d'arbitraires et qui se prêtent, par conséquent, à la recherche des configurations optimales.

([1]) M. Fenain et J.-P. Guiraud, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2314.
([2]) M. Fenain, *Progress in Aeronautical Sciences*, 1, Pergamon Press, 1960.

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : considérations générales sur les oscillations libres.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les équations de base d'un système hydraulique comportant une cheminée d'équilibre, en régime libre, sont obtenues en appliquant d'une part l'équation de continuité au nœud hydraulique constitué par la base de la cheminée, d'autre part l'une des équations fondamentales de la dynamique des systèmes aux masses d'eau de la galerie d'amenée et de la conduite forcée. En utilisant les notations d'une Note précédente [1], ces équations s'écrivent

$$fW = FV + Q,$$
$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + Z + PW^2 = 0,$$
$$\frac{L'}{g\varphi}\frac{dQ}{dt} + \lambda Q^2 - H - Z = 0.$$

On pourra remarquer que le paramètre λ est une fonction de la section vannée S. Si en effet, on désigne par λ^+ la perte de charge pour $S = \varphi$, la fonction déterminant λ est

$$\lambda = \lambda^+ + \frac{1 - a^2}{2ga^2\varphi^2}$$

Posons $x = W$, $y = Q$, $z = Z$. On obtient alors le système dynamique suivant :

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dz}{Z} = dt.$$

avec

$$X = -\frac{(z + Px^2)g}{L},$$
$$Y = -\frac{(\lambda y^2 - z - H)g\varphi}{L'},$$
$$Z = \frac{1}{F}(fx - y).$$

dont on peut faire une étude topologique qualitative dans l'espace (x, y, z), à l'aide de résultats qui ont fait l'objet d'un travail précédent [2].

Les surfaces de base sont constituées par deux cylindres paraboliques et par un plan. En observant que dans la réalité physique, le débit de la conduite forcée est nécessairement positif en régime libre, les surfaces précédentes déterminent un seul point singulier dont les coordonées satisfont à

$$x_0 = \left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad y_0 = f\left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad z_0 = -\frac{PH}{R} \quad \text{avec } R = P + \lambda f^2.$$

Ce point est en général un *nœud-foyer stable*. On peut vérifier en effet que les conditions de stabilité de Routh-Hurwitz font intervenir les quantités suivantes toujours positives :

$$\xi = 2g\left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{P}{L}+\frac{\varphi f\lambda}{L'}\right),$$

$$\eta = 4g^2\frac{\varphi f\lambda PH}{LL'R}+\frac{fg}{FL}+\frac{\varphi g}{FL'},$$

$$\zeta = \frac{2g\varphi}{LL'F}(RH)^{\frac{1}{2}}.$$

Il est alors possible de déterminer, dans le cas général, la structure topologique de ce point, en précisant les directions propres ainsi que la disposition des courbes intégrales dans son voisinage.

On donne ci-après un aspect de la solution complète du problème dans le cas important, fréquemment rencontré en pratique (surtout dans le cas des basses chutes), où les inégalités suivantes sont satisfaites :

$$\frac{P}{L} \ll \frac{\varphi f\lambda}{L'} \quad \text{et} \quad \frac{f}{L} \ll \frac{\varphi}{L'}.$$

Les résultats sont alors les suivants :

— les valeurs propres du système sont

$$S_1 = -A\omega, \qquad S_{2,3} = -B\omega \pm jC\Omega,$$

avec

$$\omega = 2g\left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\varphi f\lambda}{L'}, \qquad \Omega = \left(\frac{gf}{LF}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \Phi = \frac{fL'}{4gRH},$$

$$A = \varphi F \sin^4\alpha(\Phi f+\varphi F\sin^4\alpha)^{-1}, \qquad \frac{P}{R} = \cos^2\alpha, \qquad \frac{f^2\lambda}{R} = \sin^2\alpha,$$

$$B = \frac{f}{2L}(\Phi L + FL'\sin^2\alpha\cos^2\alpha)(\Phi f+\varphi F\sin^4\alpha)^{-1},$$

$$C^2 = (A\sin^2\alpha)^{-1} - \frac{FL}{\Phi L'}\frac{\varphi^2}{f^2}B^2\sin^4\alpha;$$

— la solution générale déterminant la cote relative des oscillations par rapport à la position de repos devient

$$z - z_0 = K_1 e^{-B\omega t}[\cos(\Omega t+\psi)] + K_2 e^{-A\omega t} \qquad (K_1,\ K_2,\ \psi,\ \text{constantes}).$$

On obtient donc des oscillations amorties, dont l'axe moyen est une courbe exponentielle définie par $K_2 e^{-A\omega t}$. Ce n'est que dans le cas où la constante de temps de cet axe moyen est très faible, qu'on a le droit de confondre la courbe exponentielle avec l'axe des temps. Cette dernière approximation revient alors à supposer que la troisième équation de base se réduit à

$$\lambda Q^2 = H + Z.$$

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(¹) L. SIDERIADÈS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2466.

(²) L. SIDERIADÈS, *Revue S. F. M.*, nº 30, 1959, p. 29-41.

HYDRAULIQUE. — *Méthode graphique « oscillation en masse » pour l'étude du fonctionnement des réservoirs d'air.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Désiré Le Gourières**, transmise par M. Léopold Escande.

Cette méthode est générale et entièrement graphique. Elle permet de tenir compte des pertes de charge et s'applique à des réservoirs de formes quelconques.

Elle est basée sur l'équation des forces vives et sur l'emploi de la caractéristique G (V) du réservoir d'air.

Son utilisation suppose l'eau incompressible et le réseau de conduites indilatable sous l'effet des changements de pression.

Il en résulte que les points représentatifs d'une même canalisation se caractérisent, à un instant donné, dans le diagramme (débit, hauteur piézométrique) de la construction graphique par une même valeur du débit Q.

1. *Équation de base.* — Dans une conduite AB (sens de l'écoulement de A vers B) l'application du théorème des forces vives, à un instant t quelconque, permet d'écrire :

$$\frac{\varpi}{g} L f W\, dW = \varpi f W\, dt (z_A - z_B) + p_A f W\, dt - p_B f W\, dt - \varpi P_W f W\, dt,$$

en désignant par :

L et f, la longueur et la section de la conduite;
z_A et z_B, les cotes de A et de B par rapport à un plan de référence;
p_A et p_B, la pression en ces mêmes points;
P_W, la perte de charge dans la conduite pour la vitesse W.

Soit, tous calculs faits, en considérant un intervalle de temps Δt et en tenant compte du fait que le débit Q est égal à fW :

$$\Delta Q = \frac{gf}{L}\left[\left(\frac{p_A}{\varpi} + z_A\right) - \left(\frac{p_B}{\varpi} + z_B\right) - P_W\right]\Delta t.$$

Cette relation indique que la quantité entre crochets

$$H = \left[\left(\frac{p_A}{\varpi} + z_A\right) - \left(\frac{p_B}{\varpi} + z_B\right) - P_W\right]$$

que nous appellerons charge accélératrice détermine la valeur de ΔQ.

Pour la précision du calcul, on adoptera pour valeur de H, la moyenne des charges accélératrices aux instants t et $t + \Delta t$.

Dans ces conditions : $2H = H_t + H_{t+\Delta t}$.

En traçant sur un graphique (débit, hauteur piézométrique) une droite de pente $+ 2/(gf/L)\,\Delta t$, on obtient (*fig.* 1) pour une valeur d'ordonnée $\overline{OL}$ égale à $H_t + H_{t+\Delta t}$, l'accroissement de débit ΔQ correspondant et réciproquement.

Notons que $\overline{OL}$ s'exprime en fontion des hauteurs piézométriques en A et en B par l'égalité ci-après :

$$\overline{OL} = \left[\left(\frac{p_A}{\varpi} + z_A\right) - \left(\frac{p_B}{\varpi} + z_B\right) - P_W\right]_t + \left[\left(\frac{p_A}{\varpi} + z_A\right) - \left(\frac{p_B}{\varpi} + z_B\right) - p_W\right]_{t+\Delta t}.$$

Comme les points de fonctionnement en A et en B sont caractérisés, à un instant donné, dans un diagramme (débit, hauteur piézométrique), l'expression précédente peut se mettre sous la forme vectorielle suivante :

$$\text{(1)} \qquad \overrightarrow{LO} = \vec{P}_{W_t} + \vec{P}_{W_{t+\Delta t}} + \overrightarrow{A_t B_t} + \overrightarrow{A_{t+\Delta t} B_{t+\Delta t}},$$

P_{W_t} et $P_{W_{t+\Delta t}}$ étant des vecteurs toujours positifs et d'une longueur égale à la perte de charge aux instants t et $t + \Delta t$.

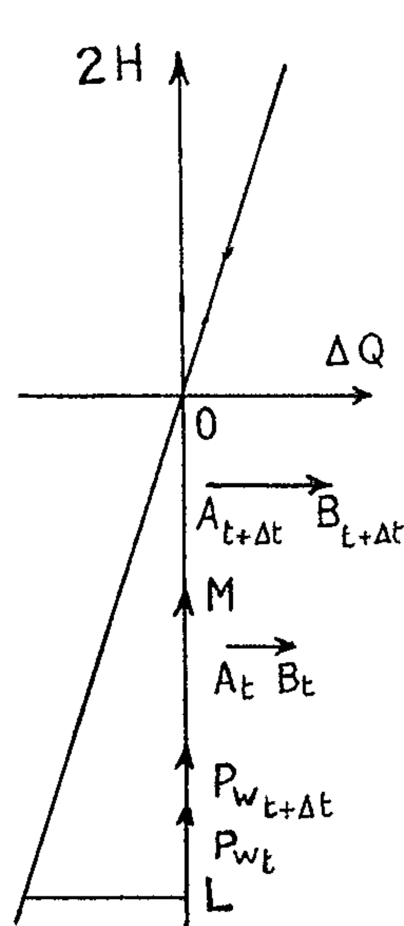


FIG. 1

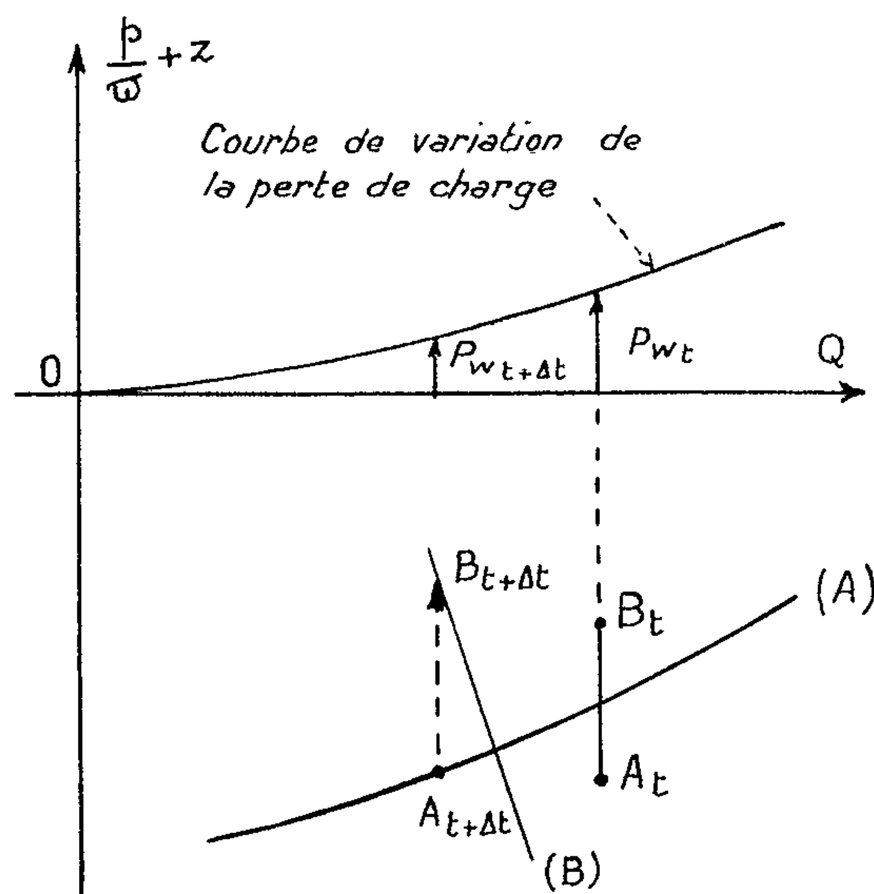


FIG. 2

2. *Application de la relation ci-dessus à la détermination d'un lieu du point représentatif de l'extrémité d'une conduite à l'instant* $t + \Delta t$, connaissant, au même instant, un lieu du point représentatif de l'autre extrémité et les points de fonctionnement relatifs à ces deux sections, à l'instant t précédent.

Soit un diagramme (débit, hauteur piézométrique) sur lequel ont été représentés les points de fonctionnement A_t et B_t supposés connus et la courbe de variation de la perte de charge. Désignons par (A) le lieu du point figuratif $A_{t+\Delta t}$ et par (B) le lieu du point de fonctionnement $B_{t+\Delta t}$ cherché.

Pour construire le lieu (B) du point $B_{t+\Delta t}$ à partir du lieu (A) et des points A_t et B_t, nous allons appliquer la relation vectorielle précédente.

Supposons connu le point $A_{t+\Delta t}$. La différence des abscisses des points A_t et $A_{t+\Delta t}$ donne immédiatement la valeur de ΔQ qui, reportée sur la figure 1, détermine la valeur de 2H, c'est-à-dire de $\overrightarrow{LO}$.

En portant à partir de L la résultante géométrique des vecteurs équipollents à $\vec{P}_{W_t}$, $\vec{P}_{W_{t+\Delta t}}$ supposé, $\overrightarrow{A_tB_t}$, on obtient un certain vecteur $\overrightarrow{LM}$. D'après la relation (1), le vecteur $\overrightarrow{MO}$, différence du vecteur précédent et du vecteur $\overrightarrow{LO}$, est équipollent au vecteur $\overrightarrow{A_{t+\Delta t}B_{t+\Delta t}}$ supposé.

Conclusion. — Il suffit de porter sur la figure 2, à partir du point $A_{t+\Delta t}$ supposé, un vecteur équipollent au vecteur différence $\overrightarrow{MO}$ pour obtenir le point $B_{t+\Delta t}$ correspondant.

En recommençant pour d'autres points A du lieu (A), on obtient de nouveaux points $B_{t+\Delta t}$ et, en joignant ces derniers, le lieu (B).

Observation. — Si, au lieu de connaître le lieu (A), nous avions connu le lieu (B) la construction eut été sensiblement identique. L'expression vectorielle (1) reste en effet toujours vraie.

Seule différence dans le tracé de l'épure : on aurait porté à partir du point $B_{t+\Delta t}$ supposé connu, un vecteur opposé au vecteur précédent, c'est-à-dire équipollent au vecteur $\overrightarrow{OM}$.

L'extrémité de ce vecteur nous aurait fourni le point $A_{t+\Delta t}$ cherché. En recommençant la construction pour d'autres points B du lieu (B), on aurait obtenu le lieu (A).

D'où la règle : Pour obtenir un lieu du point aval connaissant, au même instant, un lieu du point amont, il faut porter à partir de ce dernier lieu des vecteurs équipollents aux vecteurs $\overrightarrow{MO}$.

Par contre, pour obtenir un lieu du point amont connaissant, au même instant, un lieu du point aval, il faut porter, à partir de cette dernière courbe, des vecteurs équipollents aux vecteurs $\overrightarrow{OM}$.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de la nébuleuse planétaire* IC II 1747 *et de son noyau.* Note (*) de Mlle **Marguerite Chopinet**, présentée par M. André Lallemand.

Étude des raies d'émission de la nébuleuse planétaire IC II 1747 et de son noyau sur des clichés obtenus avec la caméra électronique.

Un programme d'étude spectroscopique des nébuleuses planétaires et de leurs noyaux a été entrepris, depuis décembre 1959, à l'aide de la caméra électronique. Le dispositif instrumental utilisé a déjà été décrit (1) et une étude préliminaire de quelques clichés ainsi obtenus a été précédemment publiée (2). Ce travail a été poursuivi en considérant notamment les cas où le noyau était particulièrement mal connu. La présente Note concerne IC II 1747. Les résultats qu'elle contient proviennent de l'examen de huit clichés pris avec la caméra électronique avec des temps de pose de 30 mn au plus; ils ont été complétés, pour le domaine spectral $\lambda < 4\,340$ par deux clichés obtenus antérieurement par la méthode photographique ordinaire.

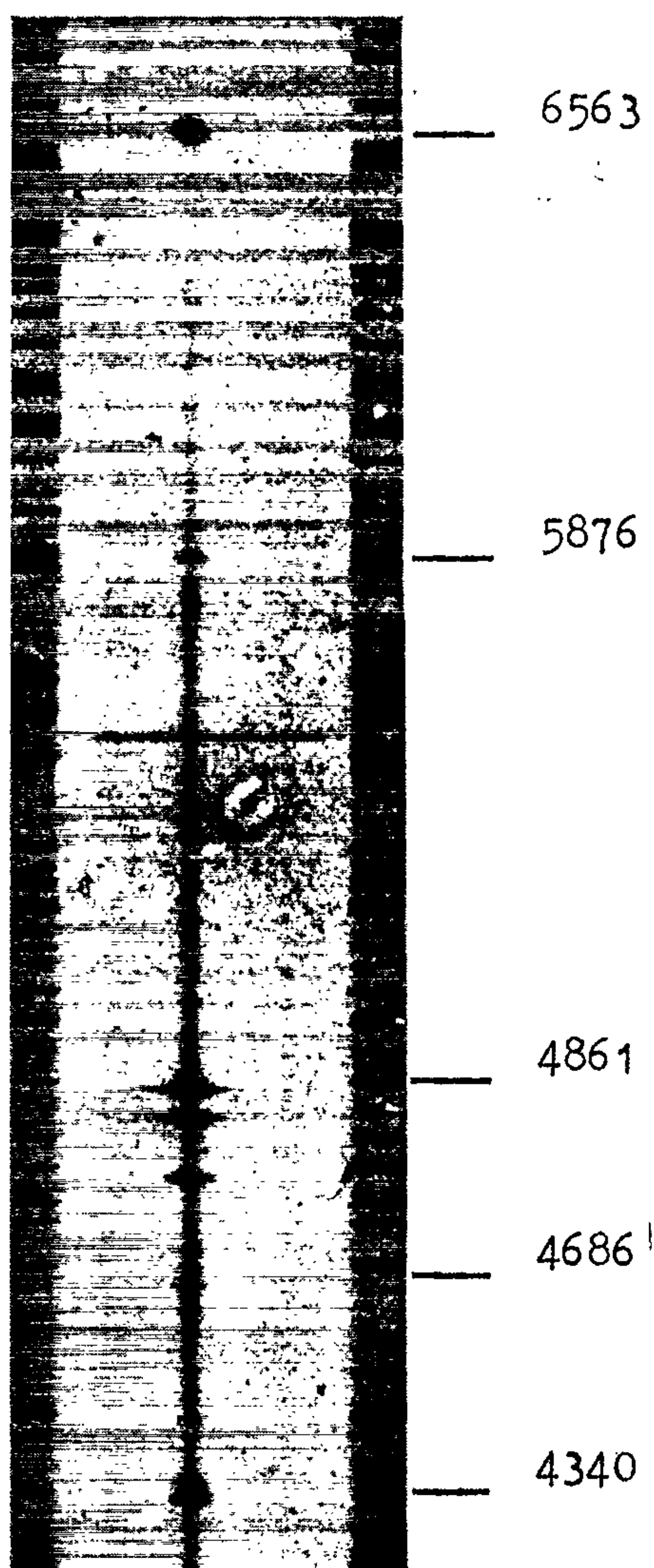
Wright (3) a observé, sur deux spectres sans fente de la nébuleuse, les raies [O II] 3 727, [Ne III] 3 968, H_δ, H_γ, H_β, N 2, N 1; le spectre du noyau était constitué par un continuum faible auquel se superposait une large bande d'émission s'étendant de $\lambda\,4\,640$ à $\lambda\,4\,700$. Beals (4) a classé ce noyau WC 6. P. Swings et J. Swensson (5) ont décrit un spectre à fente; ils ont observé dans la nébuleuse : H 8 + He I, [O III] 4 363, He I 4 471, He II 4 686, [A IV] 4 711 et [A IV] 4 740. Leur cliché était perturbé par un léger spectre de la Lune et, sans doute de ce fait, ils n'ont pas observé la bande brillante trouvée par Wright.

Outre les raies observées antérieurement, les spectres obtenus à l'Observatoire de Haute-Provence révèlent dans la nébuleuse les émissions suivantes :

de H : H_α;
de He I : 4 921, 5 876, 6 678;
de [O I] : 6 300 (superposée à l'émission du ciel nocturne);
de [N II] : 6 548 et 6 584;
de [S II] : 4 069 (faible) et le doublet 6 717-6 731;
de [Cl III] : le doublet 5 518-5 538 très probable.

Quant au spectre du noyau, ses caractéristiques les plus frappantes sont de larges bandes d'émission. Tout d'abord, celle indiquée par Wright se résout nettement en deux composantes : l'une s'étendant à peu près de $\lambda\,4\,634$ à $\lambda\,4\,662$, l'autre d'intensité maximale en $\lambda\,4\,686$ He II. Pour la première de ces composantes (émission purement nucléaire), il paraît logique de l'attribuer à une superposition de raies de C III (4 647-4 650)

et C IV (4 659). La présence de N III 4 634-4 641 paraît douteuse; elle ne peut être confirmée en recherchant les raies 4 097 et 4 103, trop proches ici de H_δ étant donné la dispersion. La composante 4 686 He II appartient à la fois à la nébuleuse : raie haute et relativement fine, et au noyau :



Spectre de la nébuleuse planétaire IC II 1747, pris avec la caméra électronique le 11 octobre 1961. Pose de 30 mn. Agrandissement × 17.

bande large. Une autre bande très intense et très large s'étend entre λ 5 778 et λ 5 836 environ. Elle doit être attribuée à C IV : 5 802-5 812 et peut-être à C III : 5 828.

D'autres raies assez larges sont présentes dans le spectre du noyau. Ce sont :

— pour He II : 4 541, 5 411;
— pour C II : 4 267;

— pour C III : 5 277, 5 696 (probable, mais très faible);
— pour C IV : 4 786 (probable, très faible);
— pour O V : 5 470, 5 592.

Si l'on peut, avec une certaine sécurité, classer ce noyau, parmi les étoiles WC, il est par contre difficile de lui attribuer une des sous-classes de la classification de Beals ([6]). L'intensité de la raie 5 696 est si faible que les valeurs des rapports 5 696/5 812 et 5 696/5 592, considérés par Beals, ne peuvent être évaluées : elles semblent ici très inférieures à celles données, même pour la première sous-classe : WC 6.

La nébuleuse IC II 1 747 est, en résumé, une nébulosité riche en [N II], dont le noyau est une étoile Wolf-Rayet montrant certainement les raies de He II, C IV, C III, O V et probablement pas celles de N III. Elle contraste totalement avec IC 3 568 dont le spectre nucléaire montre de l'azote, alors que [N II] est absent de la nébulosité ([7]).

(*) Séance du 27 novembre 1961.
([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2342.
([2]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1803.
([3]) *Publications Lick Observatory*, 13, 1918, part VI.
([4]) *Publications Dom. Ap. Obs.*, 4, 1930, p. 271; 6, 1934, p. 93; 9, 1951, p. 1.
([5]) *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 290.
([6]) *Trans. I. A. U.*, 6, 1938, p. 252.
([7]) *J. Obs.*, 41, 1958, p. 161.

(*Observatoires de Bordeaux et de Haute-Provence.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Interactions électromagnétiques du champ de Yang et Mills.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit dans une formulation compatible l'interaction du champ de Yang et Mills avec le champ électromagnétique; elle n'est pas une interaction ni simplement minimale, ni complètement linéaire.

Si l'on veut faire de la conservation du spin isotopique une loi de caractère local dans l'espace-temps, Yang et Mills ([1]) ont montré qu'il faut introduire un champ B^a_λ ayant certaines interactions bien définies avec les spins isotopiques. B^a_λ se compose de trois champs vectoriels ($a = 1, 2, 3$; $\lambda = 1, 2, 3, 4$) qui forment également un vecteur dans l'espace isotopique; il a un spin 1 et un spin isotopique 1. Nous choisirons une représentation du champ B^a_λ, où les opérateurs du spin isotopique 1, T^a, peuvent s'exprimer par $T^{a,bc} = -i\varepsilon^{abc}$, ε^{abc} étant le tenseur antisymétrique avec $\varepsilon^{123} = +1$. Par sa structure particulière vis-à-vis du groupe des rotations de l'espace isotopique ([1]), ([2]), le champ B^a_λ est non-linéaire, et cette même structure exclut le terme de masse propre dans le lagrangien et les équations du champ. On considère que le champ B^a_λ n'a pas de masse propre ([3]). Récemment beaucoup d'auteurs ont commencé d'explorer la possibilité d'une théorie des interactions fortes basée sur l'invariance de jauge isotopique.

Deux composantes isotopiques du champ B^a_λ sont électriquement chargées et la troisième neutre. L'opérateur de charge est $Q = e\,T^3$. L'invariance du champ vis-à-vis du groupe de jauge électromagnétique,

$$(1)\qquad \delta B^a_\lambda = i\,e^{-1}\,\delta\omega(x)\,Q^{ab}B^b_\lambda = i\,\delta\omega(x)\,T^{3,ab}B^b_\lambda,$$

$\delta\omega(x)$ étant une phase infinitésimale et localement arbitraire, n'est assurée qu'en présence du champ électromagnétique A_λ soumis à la transformation

$$(2)\qquad \delta A_\lambda = e^{-1}\,\partial_\lambda\,\delta\omega(x).$$

Si l'on ne considérait que l'interaction électromagnétique dite minimale, l'équation du champ B^a_λ devrait s'écrire

$$(3)\qquad D_\rho H^a_{\lambda\rho} + \varepsilon^{abc}B^b_\rho H^c_{\lambda\rho} = 0,$$

où

$$H^a_{\lambda\rho} = D_\lambda B^a_\rho - D_\rho B^a_\lambda + \varepsilon^{abc}B^b_\lambda B^c_\rho,$$

et l'opération D_λ sur un vecteur isotopique comme B^a_λ est définie par

$$D_\lambda B^a_\rho \equiv \partial_\lambda B^a_\rho - iA_\lambda Q^{ab}B^b_\rho.$$

Mais on démontre que

$$(4)\qquad \begin{cases} D_\lambda D_\rho H^a_{\lambda\rho} = -\dfrac{i}{2}F_{\lambda\rho}Q^{ab}H^b_{\lambda\rho} \neq 0, \qquad (F_{\lambda\rho} = \partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda), \\ D_\lambda(\varepsilon^{abc}B^b_\rho H^c_{\lambda\rho}) = 0. \end{cases}$$

L'équation (3) n'est donc pas une équation compatible. Cette situation se présente d'ailleurs dans tous les cas de masse propre nulle et de spin $\geqq 1$.

Dans le cas d'un champ vectoriel linéaire de masse propre nulle, nous avons rencontré la même difficulté et nous avons trouvé les interactions électromagnétiques compatibles [4]. Le problème est semblable dans le cas présent du champ B^a_λ. D'abord, le moment électromagnétique de ce champ est

$$M_{\lambda\rho} = i B^a_\lambda Q^{ab} B^b_\rho.$$

$M_{\lambda\rho}$ et $F_{\lambda\rho}$ sont invariants par la transformation de jauge (1)-(2); alors le lagrangien

$$(5) \qquad L = -\frac{1}{4} H^a_{\lambda\rho} H^a_{\lambda\rho} - \alpha M_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho} - \beta M_{\lambda\rho} M_{\lambda\rho} - \frac{1}{4} F_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho}$$

est un invariant vis-à-vis de la même transformation, α et β étant deux constantes réelles. On démontre que les équations des champs déduites de ce lagrangien ne seront des équations compatibles que si $\alpha = 2\beta = 1/2$, puis, dans ce cas,

$$(6) \qquad \Omega^a_\lambda \equiv D_\rho H^a_{\lambda\rho} + \varepsilon^{abc} B^b_\rho H^c_{\lambda\rho} + i(F_{\lambda\rho} + M_{\lambda\rho}) Q^{ab} B^b_\rho = 0,$$

$$(7) \qquad \partial_\rho F_{\lambda\rho} = j_\lambda,$$

où

$$j_\lambda = -i B^a_\rho Q^{ab} H^b_{\lambda\rho} - \partial_\rho M_{\lambda\rho}, \qquad \partial_\lambda j_\lambda = 0.$$

En effet, on montre que

$$(8) \qquad D_\lambda \Omega^a_\lambda = 0,$$

ce qui justifie la compatibilité.

Si le champ B^a_λ se comporte comme un vrai vecteur isotopique obéissant à une transformation linéaire et homogène vis-à-vis des rotations de l'espace isotopique même si celles-ci sont localement arbitraires [*cf.* [2]], B^a_λ ne sera plus le champ de Yang et Mills et il admettra un terme de masse propre. Le lagrangien général invariant par (1)-(2) s'écrira dans ce cas

$$(9) \qquad L_m = -\frac{1}{4} H^a_{\lambda\rho} H^a_{\lambda\rho} - \frac{m^2}{2} B^a_\lambda B^a_\lambda - \alpha M_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho} - \beta M_{\lambda\rho} M_{\lambda\rho} - \frac{1}{4} F_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho},$$

et les équations des champs seront

$$(10) \qquad D_\rho H^a_{\lambda\rho} + \varepsilon^{abc} B^b_\rho H^c_{\lambda\rho} + m^2 B^a_\lambda + 2i(\alpha F_{\lambda\rho} + 2\beta M_{\lambda\rho}) Q^{ab} B^b_\rho = 0,$$

$$(11) \qquad \partial_\rho F_{\lambda\rho} = j_\lambda,$$

où

$$j_\lambda = -i B^a_\rho Q^{ab} H^b_{\lambda\rho} - 2\alpha\, \partial_\rho M_{\lambda\rho}, \qquad \partial_\lambda j_\lambda = 0.$$

De l'équation (10), on tire la relation

$$(12) \qquad D_\lambda B^a_\lambda = -i m^{-2} \left[\left(\alpha - \frac{1}{2} \right) F_{\lambda\rho} + (2\beta - \alpha) M_{\lambda\rho} \right] Q^{ab} H^b_{\lambda\rho} + 4 i m^{-2} (\beta - \alpha^2)\, \partial_\rho M_{\lambda\rho} Q^{ab} B^b_\lambda;$$

puis, si $\alpha = 2\beta = 1/2$,

(13) $$D_\lambda B_\lambda = 0.$$

Dans le cas du champ de Yang et Mills ($m = 0$), la relation (13) peut également être posée, mais comme une condition supplémentaire nécessaire à l'élimination des composantes scalaires du champ B^a_λ.

Prenons $\alpha = 2\beta = 1/2$ même dans le cas $m \neq 0$. On aura

$$j_\lambda = j_{c\lambda} + 2\,\partial_\rho M_{\lambda\rho},$$
$$j_{c\lambda} = -i B^a_\rho Q^{ab}(D_\lambda B^b_\rho + \varepsilon^{bcd} B^c_\lambda B^d_\rho).$$

$j_{c\lambda}$ est le courant de convection dont le second terme provient de la non-linéarité du champ B^a_λ. Le courant de polarisation correspond à un moment du champ B^a_λ égal à $2\,M_{\lambda\rho}$. Dans son système propre, un quantum de masse propre $m \neq 0$ a donc un moment magnétique égal à e/m, deux fois le magnéton usuel $e/2\,m$ [*cf.* ([4])].

En conclusion, d'une part, le principe de l'invariance de jauge seul ne détermine pas complètement l'interaction électromagnétique; d'autre part, l'interaction du champ de Yang et Mills avec le champ électromagnétique n'est pas simplement une interaction minimale. A côté de celle-ci, il y a encore une interaction du type champ-moment et une self-interaction du type moment-moment. Cette dernière engendre une seconde non-linéarité du champ de Yang et Mills en présence du champ électromagnétique. Les conséquences physiques de ces interactions non minimales sont à étudier.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) C. N. YANG et R. L. MILLS, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.
([2]) R. UTIYAMA, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.
([3]) P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1113.
([4]) K.-H. TZOU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 289.

CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Deux années de comparaisons à distance d'étalons atomiques de fréquence.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux** et **André Gabry**, présentée par M. André Danjon.

L'étalon à césium du C.N.E.T. (Bagneux) a été comparé journellement avec les étalons de plusieurs laboratoires étrangers au moyen d'émissions sur ondes myriamétriques. Les différences moyennes mensuelles peuvent, d'un laboratoire à l'autre, différer de quelques 10^{-10}, mais restent pour chacun d'eux constantes à quelques 10^{-11} près.

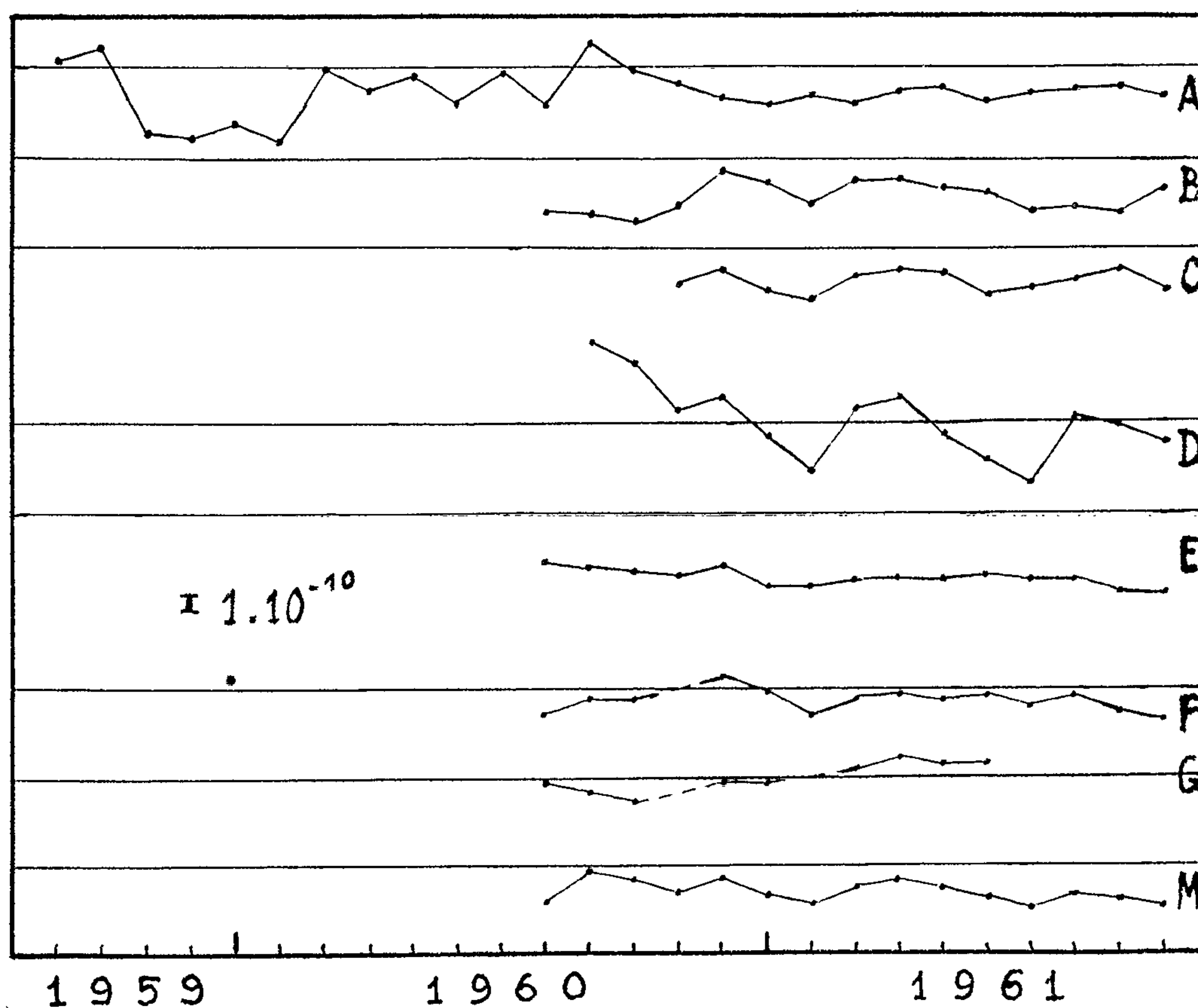
Une Note précédente ([1]) a rendu compte des premiers résultats de comparaison obtenus en 1959 entre notre étalon à jet atomique de césium (« atomichron » National Comp. Inc.) avec celui du National Physical Laboratory britannique. La comparaison à distance était obtenue par la mesure simultanée de l'émission de Rugby (GBR) sur 16 kHz.

Depuis lors, la comparaison a pu être étendue à d'autres étalons grâce à l'échange régulier des résultats de mesure, dont la plupart sont d'ailleurs publiés dans des revues scientifiques. La mise en service, au début de 1960, de l'émetteur de Panama (NBA) 18 kHz a permis d'effectuer des déterminations plus sûres, en utilisant la moyenne des comparaisons faites par l'intermédiaire des deux émissions. Rappelons que ces déterminations sont basées sur l'enregistrement permanent de la phase relative des ondes reçues par rapport à celle d'un des étalons à quartz de Bagneux, qui est comparé automatiquement deux fois par jour à l'atomichron.

La propagation introduit des variations très importantes dans la phase, comme nous l'avons montré précédemment ([2]). En particulier la phase correspondant à la nuit est décalée par rapport à celle de jour, d'environ 10 μs pour Rugby et 70 μs pour Panama. De plus, au lever et au coucher du Soleil, se manifestent des phénomènes transitoires complexes. Les mesures sont donc effectuées en déterminant le glissement de la phase entre deux périodes calmes séparées par 24 h (en pratique de 15 h à 15 h T.U. conformément aux recommandations de l'Union Radioscientifique Internationale), ce qui fournit la différence moyenne des fréquences pendant cet intervalle. La sensibilité ainsi obtenue est de l'ordre de 10^{-11}. Des estimations des erreurs expérimentales, y compris celles qu'introduisent les phénomènes de propagation, ont indiqué qu'elles sont du même ordre. Utilisant la méthode proposée par Wm. Markowitz, ces estimations se basaient sur les résultats obtenus dans les divers laboratoires, non plus sur les fréquences des deux émetteurs, mais sur la différence de ces fréquences, ce qui élimine pratiquement les autres facteurs.

Le graphique ci-contre montre l'évolution de la moyenne mensuelle des écarts constatés pour chacun des laboratoires et de leur moyenne générale. Les laboratoires sont, outre le National Physical Laboratory

(Teddington, Grande-Bretagne), le Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères (Neuchâtel), le National Bureau of Standards (Boulder, États-Unis), le National Research Council (Ottawa, Canada), le Cruft Laboratory (Cambridge, États-Unis), le Naval Observatory et le Naval Research Laboratory (Washington, États-Unis). Les trois derniers laboratoires utilisent des atomichrons semblables au nôtre; les autres emploient des



Moyennes mensuelles entre étalons atomiques.

A, C.N.E.T. — Nat. Ph. Lab.;
B, C.N.E.T. — Lab. Sui. Rec. Hor.;
C, C.N.E.T. — Nat. Bur. St.;
D, C.N.E.T. — Nat. Res. Cana.;
E, C.N.E.T. — Cruft. Lab.;
F, C.N.E.T. — Naval Obs.;
G, C.N.E.T. — Naval Lab.;
M, C.N.E.T. — moyenne.

résonateurs à jet de césium de leur construction. Pour ramener la valeur de la fréquence de notre atomichron dans l'échelle habituellement utilisée pour les comparaisons, nous avons appliqué la correction de -74.10^{-10} déjà adoptée dans les expériences précédentes [1].

De l'examen du graphique se dégagent les principales constatations suivantes. D'une façon générale, les variations observées entre deux étalons, de mois en mois, restent faibles. De l'ordre de quelques 10^{-10} par rapport à une valeur moyenne, elles sont pour certains laboratoires seulement de quelques 10^{-11}. Il semble que les résultats les moins dispersés correspondent aux étalons dont la comparaison au quart de mesure est faite régulièrement, comme au C. N. E. T., au moins une fois par jour. Par exemple, entre le C. N. E. T. et le Cruft Laboratory, au cours d'un intervalle de 14 mois, on peut mettre en évidence un glissement linéaire d'environ 1.10^{-11} par mois avec un écart quadratique moyen mensuel de 1.10^{-11}. Cependant il existe entre les différents étalons des écarts systématiques atteignant environ 4.10^{-10} dans le cas C. N. E. T.-Cruft Laboratory, mais presque nuls dans les cas C. N. E. T.-Naval Laboratory et C. N. E. T.-Naval Observatory. De tels écarts montrent que les conditions d'emploi des étalons et les corrections à appliquer aux valeurs expérimentales doivent être étudiées avec soin.

Ces comparaisons ont trouvé leur application dans les déterminations horaires effectuées par l'Observatoire de Paris, en particulier pour les observations de M. André Danjon sur les inégalités de la rotation de la Terre ([3]). Elles servent également de base aux travaux du Comité Consultatif pour la Définition de la Seconde institué par le Comité International des Poids et Mesures.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) B. DECAUX et A. GABRY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2165.

([2]) B. DECAUX et A. GABRY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2187.

([3]) A. DANJON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2343.

(Centre National d'Etudes des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.)

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés magnétiques de* $MnAu_3$. Note (*) de M. **André J. P. Meyer** et Mme **Marie-Jeanne Besnus**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On a mis en évidence la variation de la susceptibilité en fonction du champ de $MnAu_3$ ordonné qui est antiferromagnétique, et on a précisé les propriétés de la phase désordonnée ferromagnétique qui possède une aimantation spontanée faible à laquelle se superpose une forte aimantation paramagnétique.

Dans un travail antérieur l'un de nous (1), (2) avait montré que la phase ordonnée orthorhombique faces centrées (3) de $MnAu_3$ est antiferromagnétique avec un point de Néel T_N à 145° K, et que la phase cubique à faces centrées désordonnée stable au-dessus de 625°C mais conservée par trempe, est ferromagnétique avec un point de Curie à 120° K. Nous avons précisé les propriétés de ces deux états grâce à un appareil de mesure amélioré.

Les mesures ont porté sur un ellipsoïde polycristallin taillé dans un culot d'environ 150 g obtenu par fusion H.F. sous atmosphère d'argon, d'or et de manganèse purs à 99,9 %, homogénéisé par recuit de 26 h à 900° C, puis recuit 204 h à 600°C afin de constituer la surstructure. L'état désordonné a été conservé par trempe dans l'eau à partir de 900°C. Les aimantations de cet échantillon ont été mesurées en fonction de H et T par la méthode d'extraction axiale. Toutes les mesures ont été faites sur l'ellipsoïde désaimanté par chauffe à température ambiante, puis refroidi dans un champ nul jusqu'à la température de mesure.

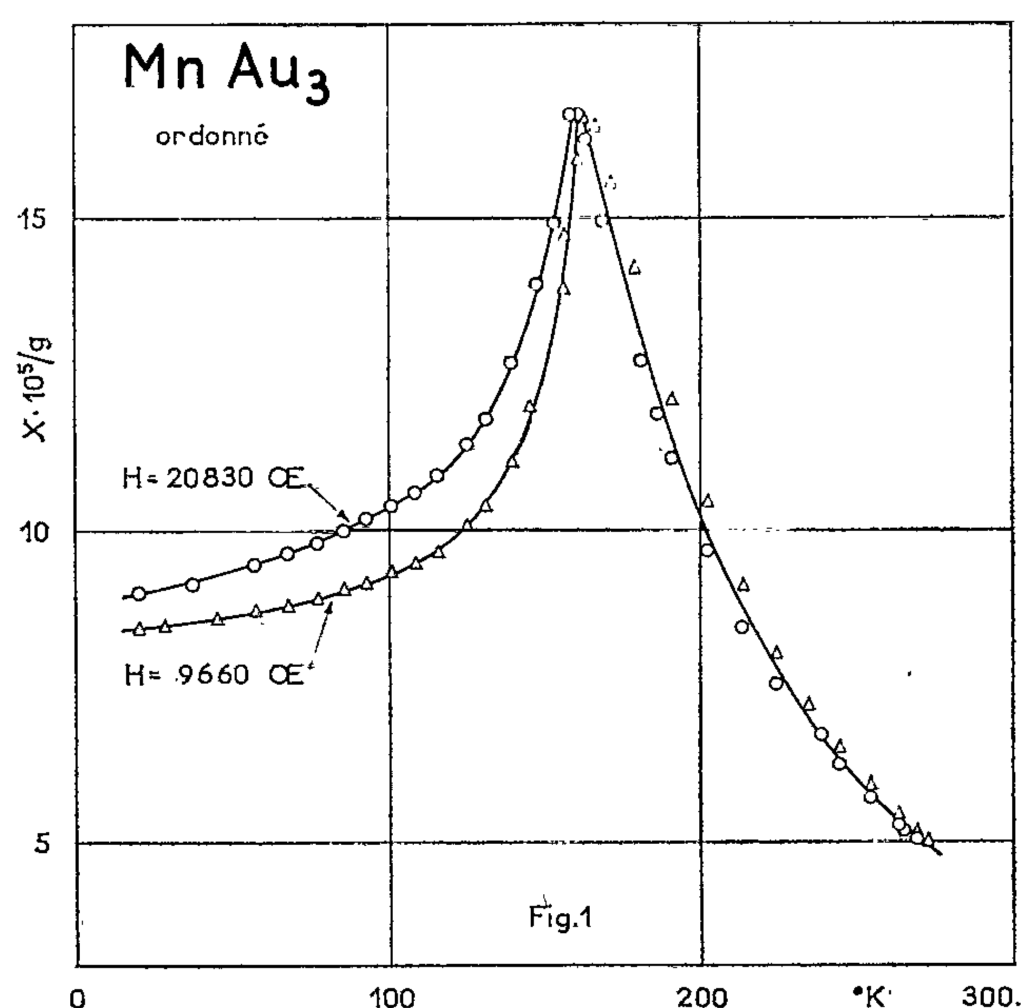


Fig. 1

La figure 1 montre la variation de $\chi = \sigma/H$ en fonction de T pour $MnAu_3$ ordonné dans deux valeurs de H. Contrairement à nos premières mesures il apparaît que χ est fonction du champ au-dessous du point de Néel qui, pour cet échantillon, est à 160° K. A cette température on a

$$\chi_{T_N} = \chi_{\perp} = 16,7.10^{-6}/g$$

et à 20° K où $\chi_{\parallel}$ est négligeable, pour H = 0 (*fig.* 2) :

$$\chi_{20}^{0} \approx \chi_0 \approx 8,20.10^{-6} \approx 0,49\chi_{T_N},$$

bien différent de la valeur théorique $\chi_0 = 2\chi_{T_N}/3$.

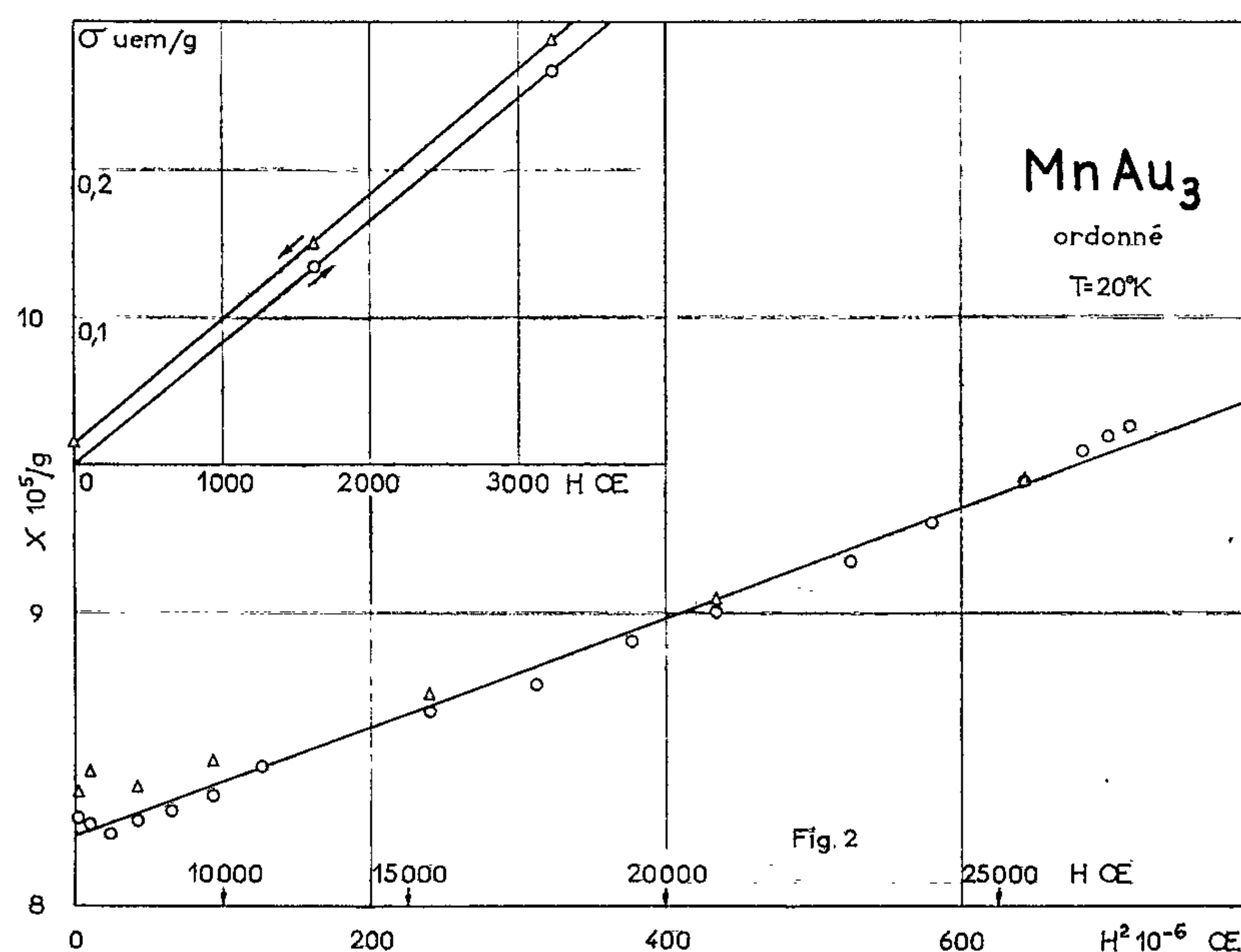


Fig. 2

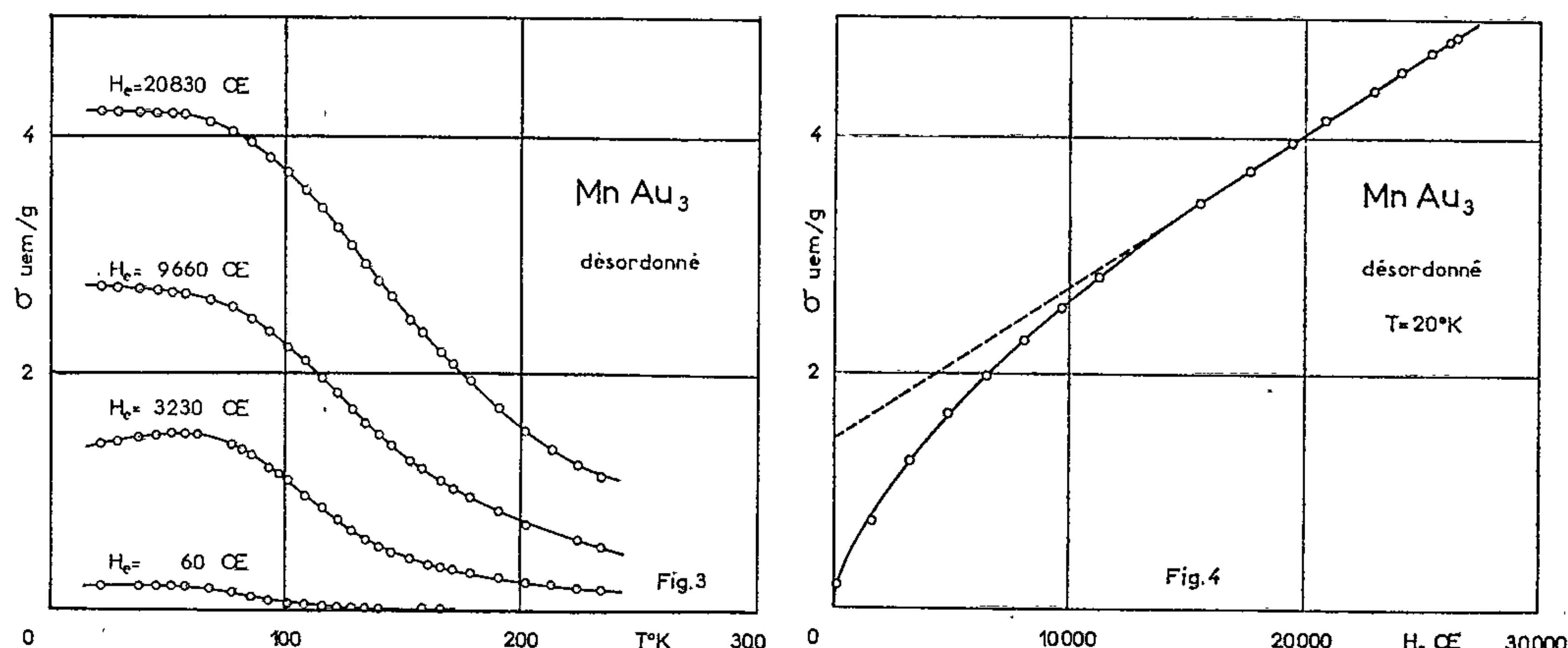
Nous avons précisé la variation de σ et χ en fonction de H par des mesures à 20° K. Le petit graphique de la figure 2 qui montre une portion agrandie d'un cycle $\sigma = f(H)$ permet de reconnaître l'existence d'une aimantation rémanente $\sigma_r = 0,015$ u.é.m./g dans la partie descendante du cycle, et d'un champ coercitif $H_c \approx 200$ Œ. Sur le grand graphique de la figure 2 sont représentées les variations de $\chi = \sigma/H$ de la branche croissante et $\chi = (\sigma - \sigma_r)/H$ de la branche décroissante du cycle, en fonction de H^2. Il apparaît que dans les deux cas χ obéit de façon satisfaisante à la relation connue suivante, valable dans le cas d'un réseau orthorhombique ([4]), ([5]) :

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} + \frac{4}{5}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})\frac{H^2}{H_s^2} + \ldots$$

A 20° K où $\chi_{\parallel} \approx 0$, on calcule pour H_s, champ seuil de rotation des porteurs de moment d'une direction $\parallel$ à une direction $\perp$ à H : $H_s \approx 71\,600$ Œ.

Au dessus de T_N, $MnAu_3$ ordonné présente un paramagnétisme de Curie-Weiss avec $\theta = 213$°K, $C_M = 2,67$ d'où se déduit un moment conventionnel de 4,62 μ_B, nombres voisins de ceux obtenus antérieurement.

Les caractéristiques de la phase désordonnée sont représentées par les graphiques $\sigma = f(H)$ et $\sigma = f(T)$ (*fig.* 3 et 4). Cette phase possède une aimantation spontanée dont le point de Curie est voisin de 120° K, elle est donc bien ferromagnétique. Cependant elle se distingue des ferromagnétiques usuels, d'une part par la faiblesse de son aimantation spontanée σ_{sp}, d'autre part par sa loi de variation $\sigma = f(H)$. La figure 4 qui



concerne une mesure faite à 20°K montre qu'on peut représenter la variation de σ en fonction de H_e par une loi $\sigma = \sigma_{sp} + \chi H_e$ avec $\sigma_{sp} = 1{,}45$ u.é.m./g, et $\chi = 1{,}30 . 10^{-4}$/g. Ces propriétés rappellent celles observées sur $Fe_2O_3\alpha$. Au dessus de 625°C, la phase désordonnée montre un paramagnétisme usuel, avec, pour cet échantillon : $\theta = 160°$K, $C_M = 2{,}51$ et un moment conventionnel de $4{,}49\ \mu_B$.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) A. J. P. MEYER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2028.
(2) A. J. P. MEYER, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 430.
(3) D. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan.*, 15, 1960, p. 1030.
(4) T. NAGAMIYA, *Physica*, 22, 1956, p. 249.
(5) J. VAN DEN BROEK et C. J. GORTER, *Physica*, 26, 1960, p. 638.

(*Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de physique, Strasbourg.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la formation de l'arc électrique dans le vide poussé.* Note de M. **Max Goldman** et Mme **Alice Goldman** (1), présentée par M. Louis de Broglie.

La formation de l'arc électrique dans le vide poussé est expliquée par la propagation, jusqu'à la cathode, d'une vapeur métallique issue de l'anode par suite d'une volatilisation superficielle de celle-ci.

Différents auteurs (2), (3), (4), (6) ont émis l'hypothèse suivant laquelle l'amorçage d'un arc électrique dans le vide poussé (10^{-6} mm Hg) se ferait par l'échauffement local de l'anode. Par ailleurs, W. P. Dyke et J. K. Trolan (3) ont montré l'influence de l'intensité du courant sur le retard de cet amorçage, celui-ci étant une fonction décroissante de l'intensité du courant.

Nous avons repris ces expériences et nous avons été ainsi conduits à donner des phénomènes l'interprétation suivante.

L'arc électrique ne peut être engendré que par un champ très intense. Sous l'effet de ce champ, un courant d'émission de champ prend naissance; il est limité par la charge d'espace et ne se distribue pas de façon homogène sur l'anode car les électrons se concentrent plus particulièrement sur les fines aspérités de la microstructure de sa surface. L'anode est échauffée localement et une volatilisation superficielle se produit. Initialement, la vapeur métallique quitte l'anode sans direction priviligiée; mais, par suite de sa température élevée et du champ électrique intense établi entre les électrodes, une partie de cette vapeur est ionisée puis attirée par la cathode. Nous pouvons admettre, en première approximation, que cette vapeur se propage à une vitesse constante, partageant l'espace interélectrodes en deux régions. En effet, la vapeur métallique qui se dirige vers la cathode constitue une colonne positive qui annule la charge d'espace et permet au courant de croître rapidement; tandis que, au-delà, dans la région qui s'étend entre le front de la vapeur et la cathode, le courant reste limité par la charge d'espace. En s'avançant, le front de la vapeur réduit progressivement cette deuxième région; lorsqu'il parvient à la cathode, l'arc électrique est formé. Le tube se comporte alors comme un tube à gaz.

Dans le cadre de nos expériences, nous avons pu assimiler notre tube d'expérimentation à une diode cylindrique pour laquelle nous avons déterminé les fonctions caractéristiques de décharge.

La densité du courant qui règne dans une diode cylindrique est donnée par l'équation de Langmuir (5) :

$$j = k\frac{u^{\frac{3}{2}}}{r\beta^2}, \tag{1}$$

avec

$$k = 2\frac{\sqrt{2}}{9}\left(\frac{e}{m}\right)^{\frac{1}{2}},$$

en exprimant j en ampères par centimètre; u, la tension interélectrodes, en volts; r, la distance interélectrodes, en centimètres.

Le paramètre β dépend du rapport r/r_c des rayons respectifs de l'anode (ou du front de vapeur anodique) et de la cathode; il peut être calculé par la série [5] :

$$\beta = \mathrm{Log}\frac{r}{r_c} - \frac{2}{5}\left(\mathrm{Log}\frac{r}{r_c}\right)^2 + \frac{11}{120}\left(\mathrm{Log}\frac{r}{r_c}\right)^3 - \frac{47}{3\,300}\left(\mathrm{Log}\frac{r}{r_c}\right)^4 + \ldots$$

Dans le domaine de variation du rapport r/r_c relatif à notre tube d'expérimentation, nous avons pu assimiler la courbe de variation de β^2 à une parabole d'équation

$$\beta^2 = a\left(\frac{r_c}{r}\right)^2 + b\frac{r_c}{r} + c. \qquad (2)$$

En désignant par v la vitesse de propagation de la vapeur, supposée constante, et par r_a le rayon de l'anode axiale, on peut poser $r = r_a + v\,t$. La relation (1) prend alors la forme

$$j = ku^{\frac{3}{2}}(r_a + vt)^{-1}\left[a\left(\frac{r_c}{r_a + vt}\right)^2 + b\frac{r_c}{r_a + vt} + c\right]^{-1}. \qquad (3)$$

Si l'arc est inséré dans le circuit de décharge d'un condensateur de capacité C chargé à la tension U_0, on a par ailleurs

$$i = j\mathrm{S} = -\mathrm{C}\frac{du}{dt}, \qquad (4)$$

S désignant la surface émissive.

L'élimination de j entre les relations (3) et (4) permet de déterminer les expressions de la tension et du courant caractérisant l'arc électrique pendant sa période de formation :

$$u(t) = \frac{4\mathrm{C}^2}{\left[\frac{2\mathrm{C}}{\mathrm{U}_0^{\frac{1}{2}}} - k\mathrm{S}\left(m\,\mathrm{Log}\frac{t'-t}{t'} + n\,\mathrm{Log}\frac{t''-t}{t''}\right)\right]^2}, \qquad (5)$$

$$i(t) = \frac{8k\mathrm{S}\mathrm{C}^3(r_a + vt)}{c(t-t')(t-t'')\left[\frac{2\mathrm{C}}{\mathrm{U}_0^{\frac{1}{2}}} - k\mathrm{S}\left(m\,\mathrm{Log}\frac{t'-t}{t'} + n\,\mathrm{Log}\frac{t''-t}{t''}\right)\right]^3}, \qquad (6)$$

t', t'', m et n étant des paramètres indépendants du temps.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et les phénomènes que nous avons observés sont en accord avec la théorie proposée; leur exposé fera l'objet d'une publication ultérieure consacrée à la partie expérimentale de cette étude.

(1) Actuellement, au Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique, Ivry, C. N. R. S.

(2) L. Granberg, *J. Appl. Phys.*, 23, 1932, p. 518.

(3) W. P. Dyke et J. K. Trolan, *Phys. Rev.*, 89, n° 4, 1953, p. 799.
(4) E. C. Easton, F. B. Lucas et F. Creedy, *Electrical Engineering*, 53, 1934, p. 1454.
(5) Langmuir et Blogett, *Phys. Rev.*, 22, 1923, p. 347.
(6) W. Schaaffs, *Ergebnisse der Exak. Naturwiss.*, 28, 1955, p. 1.
(7) E. W. Webster, R. J. Van de Graaff et J. G. Trump, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 264.

INTERFÉROMÉTRIE. — *Interférométrie en présence de scintillations.* Note (*) de MM. **Émile-Jacques Blum** et **Michel Cagnet**, transmise par M. André Danjon.

Les mesures astronomiques du diamètre des étoiles par la méthode interférométrique due à Michelson [1] se heurtent en pratique à de graves difficultés causées par l'instabilité des chemins optiques dans l'atmosphère.

Il y a quelques années, H. Brown et R. Q. Twist [2] ont mis au point un procédé d'observation différent mais dont la sensibilité est faible.

Dans un article récent [3], l'un des auteurs signale l'intérêt que présente pour la connaissance des propriétés énergétiques d'une radiation électromagnétique l'étude de la fonction de corrélation, et note l'intérêt particulier de cette méthode en optique. C'est l'application de ce principe à une expérience d'interférométrie que nous avons mise en œuvre.

En régime permanent, une vibration lumineuse est caractérisée par son amplitude complexe instantanée $a_{(t)}$ fonction aléatoire stationnaire.

Faire une expérience d'interférence signifie faire la somme $A_{(t)} = a_{1(t)} + a_{2(t)}$, somme des amplitudes complexes qui donnent naissance aux interférences. En un point C_1 du champ de franges défini par la différence de phase φ introduite par l'interféromètre lui-même, l'énergie moyenne est

$$\overline{A_1 A_1^*} = \overline{a_1 a_1^*} + \overline{a_2 a_2^*} + 2\,\mathrm{R}\left[\overline{a_1 a_2^* e^{-j\varphi}}\right],$$

ce qui s'écrit, puisque φ est indépendant du temps,

$$\overline{A_1 A_1^*} = \overline{a_1 a_1^*} + \overline{a_2 a_2^*} + 2\,|\overline{a_1 a_2^*}|\cos(\theta + \varphi),$$

θ, différence de phase introduite par des perturbations entre les deux ondes qui éclairent l'interféromètre au cours de leur cheminement dans le milieu extérieur à l'interféromètre.

Le contraste des franges est déterminé par le terme $|\overline{a_1\, a_2^*}|$.

En un point C_2 défini par la différence de phase $\varphi' = \varphi + \pi$ l'énergie moyenne est

$$\overline{A_2 A_2^*} = \overline{a_1 a_1^*} + \overline{a_2 a_2^*} - 2\,|a_1 a_2^*|\cos(\varphi + \theta).$$

La différence α des signaux donnés par deux récepteurs identiques et linéaires placés en C_1 et C_2 est

$$\alpha = \overline{A_2 A_2^*} - \overline{A_1 A_1^*} = 4\,|a_1 a_2^*|\cos(\theta + \varphi).$$

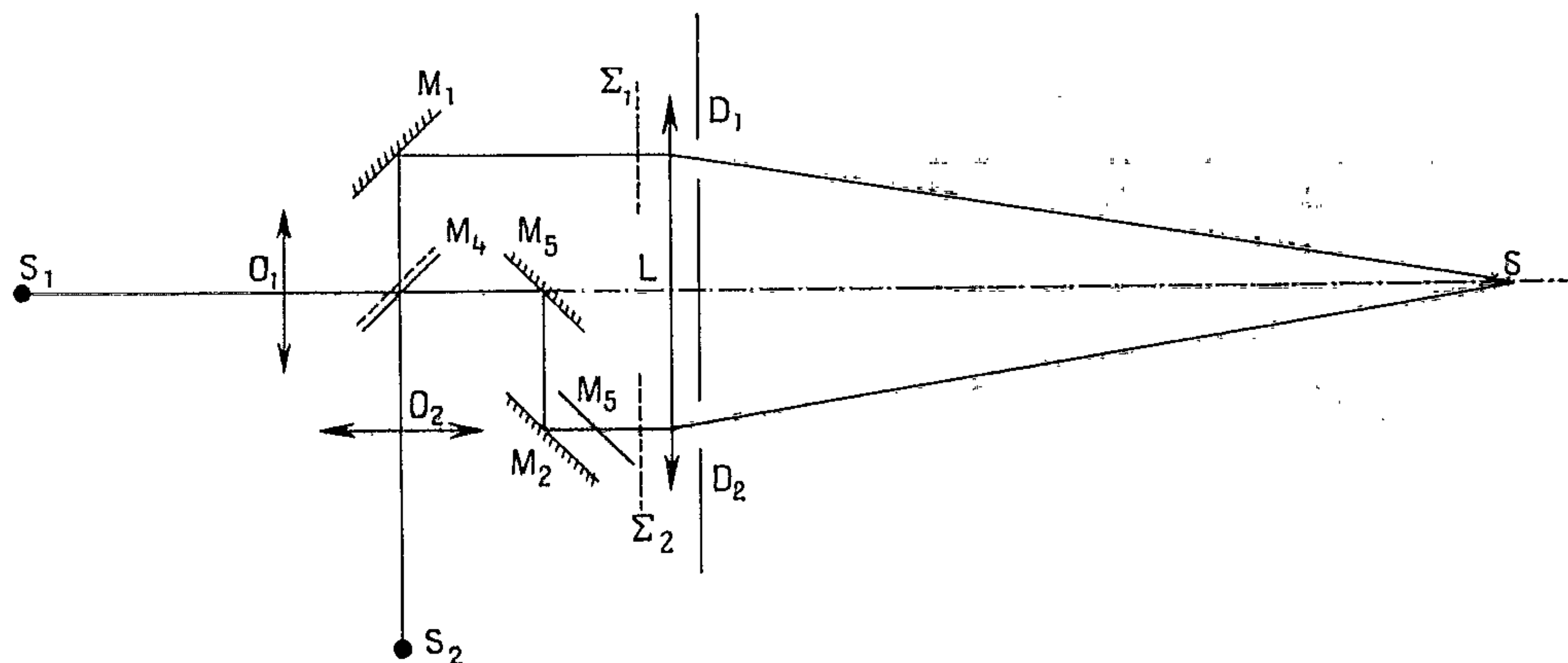
Une variation aléatoire du terme $(\theta + \varphi)$ est introduite par une perturbation extérieure à l'interféromètre (terme θ) ou par une modulation en phase (terme φ). On engendre un signal qui évolue entre o et $|a_1\, a_2^*|$, module de la fonction de corrélation qui lie les amplitudes a_1 et a_2. Pour un

interféromètre éclairé par une source large, la fonction de corrélation transformée de Fourier de la répartition de l'énergie émise par la source, fixe le contraste du phénomène d'interférence.

Réciproquement, pour un interféromètre de caractéristiques géométriques données, la mesure de la fonction de corrélation permet d'obtenir le diamètre de la source.

Le dispositif expérimental étudié se compose d'un interféromètre dérivé du type utilisé par Michelson pour la mesure du diamètre des étoiles.

Une fente-source S est placée au foyer d'une lentille de grande focale L (20 m). Les portions d'onde plane Σ_1, Σ_2 transmises par les diaphragmes égaux D_1 et D_2 sont superposées après avoir suivi les chemins $D_1 M_1 M_4$ et $D_2 M_2 M_3 M_4$. Le champ d'interférences peut être observé en plaçant l'œil en S_1 ou S_2, images de S données par les objectifs O_1



et O_2. Ces deux champs interférentiels sont complémentaires si une différence de phase supplémentaire de π est introduite à la réflexion sur la lame semi-métallisée M_4. L'interféromètre est réglé à la teinte plate et deux photomultiplicateurs sont placés en S_1 et S_2. La différence des courants fournis par les récepteurs est reçue sur un oscilloscope. Une perturbation extérieure : un courant d'air chaud par exemple ou une modulation de phase obtenue par déplacement de la compensatrice M_5 fait apparaître sur l'écran une courbe dont l'amplitude maximale est proportionnelle à $|a_1 a_2^*|$. Cette amplitude est fonction de la largeur de la fente S. Nous avons pu vérifier que l'amplitude de la courbe lue sur l'oscillographe s'annule lorsqu'on élargit la fente.

Les largeurs de fente obtenues expérimentalement vérifient très exactement les valeurs calculées même en présence de fluctuations qui rendent invisibles les franges.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) MICHELSON, *Phil. Mag.*, 1890.

(2) HANBURY BROWN and TWISS, *Phil. Mag.*, 1954.

(3) E. J. BLUM, *Ann. Astrophys.*, 22, n° 2, mars-avril 1959.

COUCHES MINCES. — *Variations des propriétés optiques des couches très minces de fer, en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de M. **Georges Rasigni**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a étudié, sous le vide et dans l'air, en fonction de la longueur d'onde, entre 4 000 et 7 000 Å, les variations des facteurs de réflexion et de transmission de couches très minces de fer déposées sur un support en quartz et l'on a montré que le facteur de réflexion côté support a une valeur indépendante de la longueur d'onde, pour une certaine épaisseur de la couche mince de fer.

On a récemment étudié [1], pour une radiation donnée, les variations des propriétés optiques des couches minces de fer en fonction de l'épaisseur de ces couches. On a montré tout l'intérêt qu'il y a à faire cette étude sous le vide même qui a servi à préparer les couches.

On se propose d'étudier ici les variations des propriétés optiques des couches très minces de fer en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée.

On dépose à cet effet simultanément, par évaporation thermique, sur un support en quartz, en utilisant un disque genre disque de Talbot, six couches très minces de fer dont les épaisseurs croissent en progression arithmétique. Le fer, spectroscopiquement pur, est fondu dans une nacelle, constituée par du fil de tungstène enroulé en forme de panier, et soigneusement isolée du métal à projeter par de la glucine [2].

On opère sous une vide de 5.10^{-6} Torr. L'appareillage et le montage optique utilisés, décrits dans un récent article [3], ont permis d'effectuer toutes les mesures dans un temps très court (deux heures). On évite ainsi une évolution des propriétés optiques d'autant plus gênante que la couche est plus mince [1].

On a mesuré les facteurs de réflexion côté air R, côté support R′, et le facteur de transmission T [4]. Les six couches étudiées avaient des épaisseurs massiques (déduites d'une pesée) qui *variaient* de 1,3 à 7,8 mμ. Sept radiations dont les longueurs d'onde s'étalaient régulièrement depuis 0,4 μ jusqu'à 0,7 μ, ont été utilisées pour les mesures.

Les figures 1, 2, et 3 résument les résultats obtenus.

Discussion. — *Étude faite sous le vide ayant servi à produire les couches minces.* — La figure 1 montre que le facteur de transmission, pour une couche donnée, augmente régulièrement en fonction de la longueur d'onde; par exemple pour la couche 5, T passe de 47,6 % pour $\lambda = 0,4\ \mu$ à 57,9 % pour $\lambda = 0,7\ \mu$. Le facteur de réflexion R (*fig.* 2) diminue régulièrement de la même façon. Pour la même zone 5, il varie de 20 % pour $\lambda = 0,4\ \mu$ à 14,9 % pour $\lambda = 0,7\ \mu$.

En ce qui concerne le facteur de réflexion côté support R′, la figure 3 montre quelques particularités intéressantes, R′ passe par un minimum pour une épaisseur déterminée. La valeur de cette épaisseur varie régu-

lièrement avec la longueur d'onde. Le minimum de R′ devient très faible pour les radiations de faible longueur d'onde (R′ = 0,4 % pour $\lambda = 0,4\,\mu$).

Pour une épaisseur $e_m = 4,5$ mμ, toutes les courbes relatives aux différentes radiations se coupent en un même point avec une précision remar-

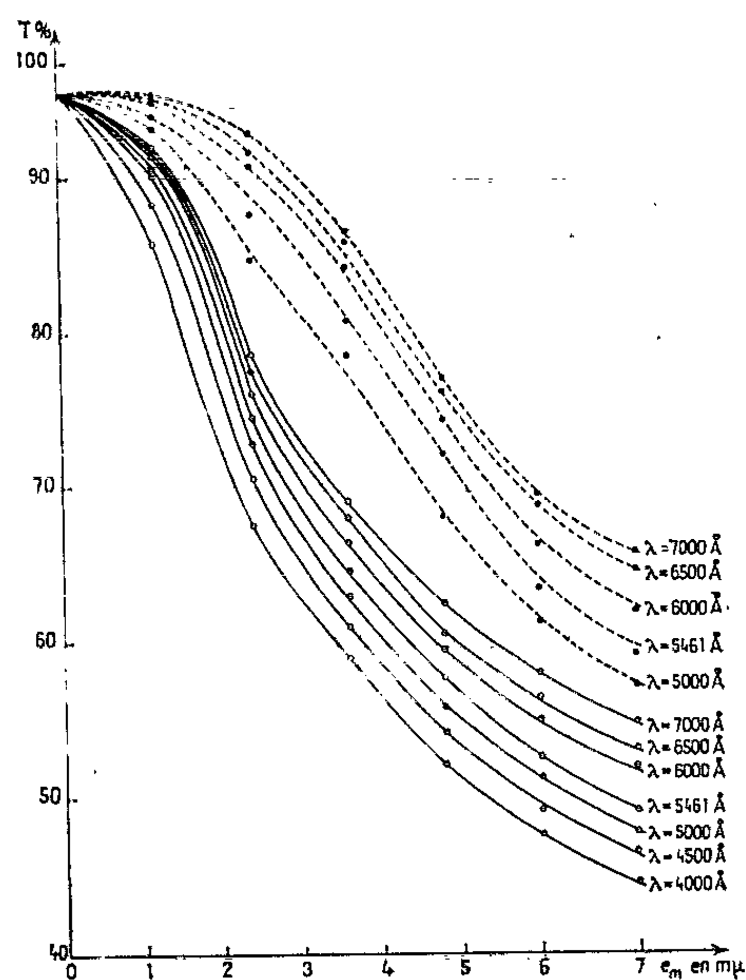


Fig. 1.

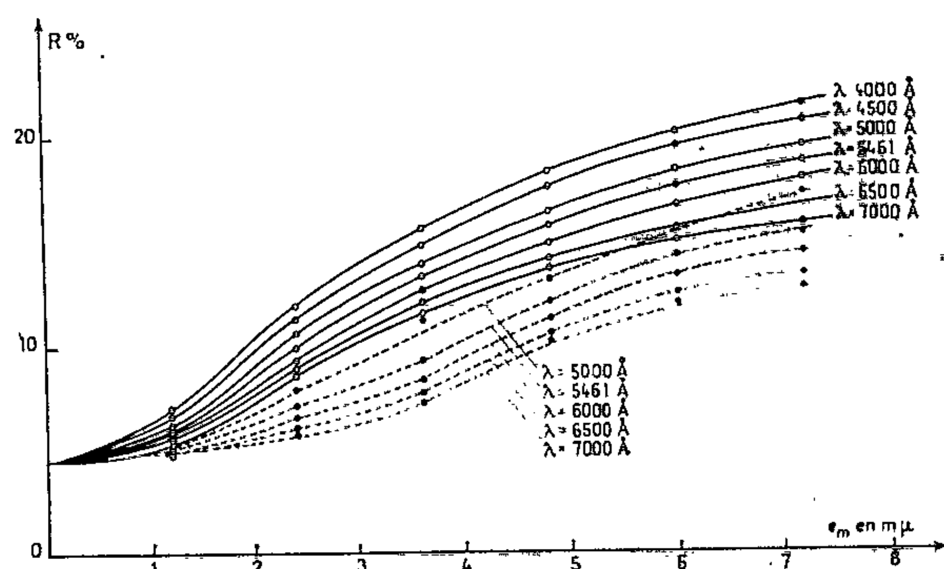


Fig. 2.

Fig. 1. — Mesure de T. — Mesures sous vide. --- Mesures à l'air.
Fig. 2. — Mesure de R. — Mesures sous vide. --- Mesures à l'air.

Les mesures à l'air relatives à $\lambda = 0,4$ et $0,45\,\mu$ ne figurent pas afin de laisser aux graphiques toute leur clarté.

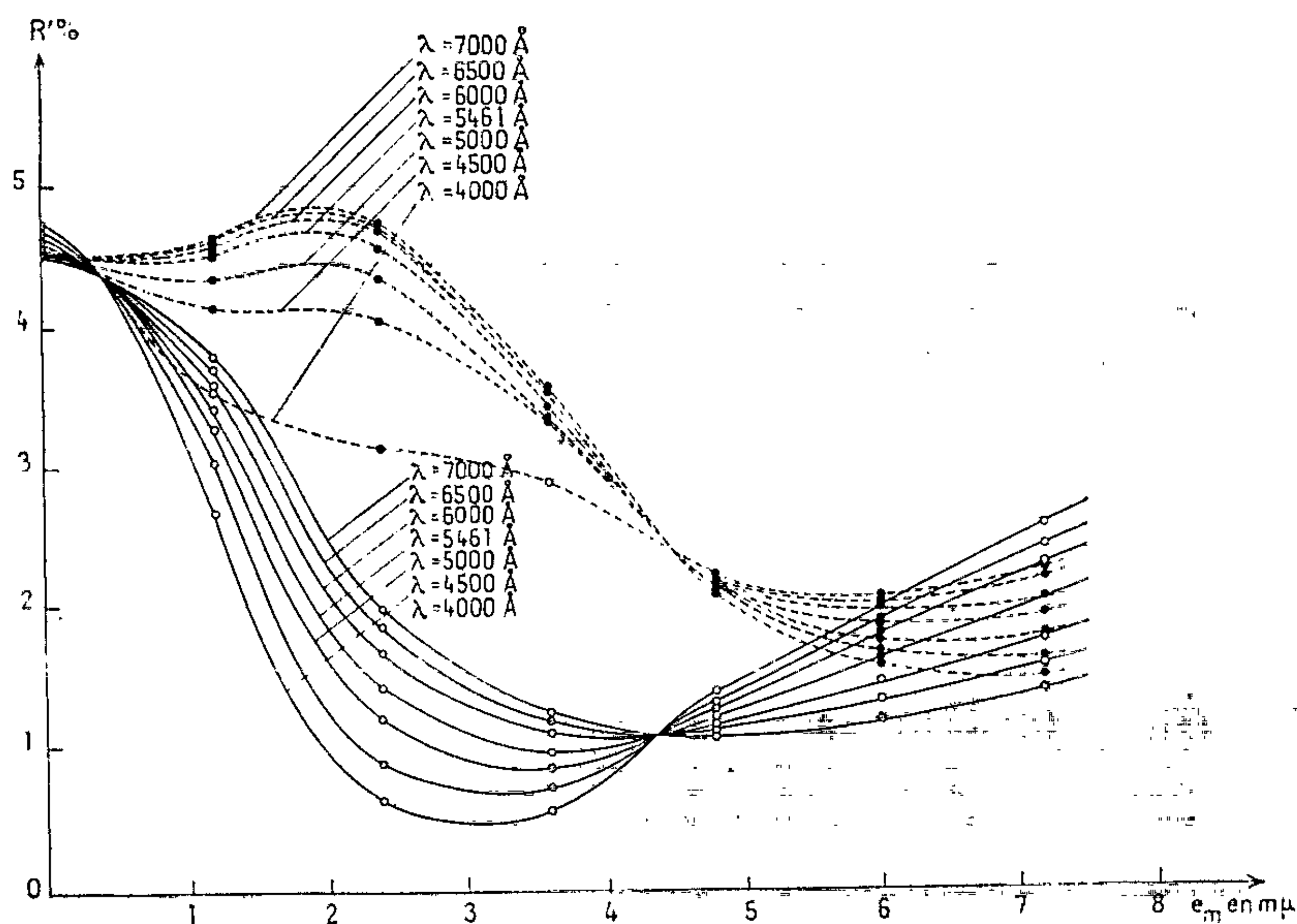


Fig. 3. — Mesure de R′. — Mesures sous vide. --- Mesures à l'air.

quable. R′ est ainsi indépendant de la longueur d'onde pour cette épaisseur. Plusieurs couches de fer réalisées dans les mêmes conditions ont confirmé ce résultat.

Étude faite à l'air sec. — Toutes les couches sont profondément altérées. Pour une même couche et une même longueur d'onde, R diminue et T augmente dans les mêmes proportions. En ce qui concerne R′, les minimums se déplacent vers les grandes épaisseurs comme il a été déjà montré ([4]). Là encore, le fait le plus remarquable est que, pour la même épaisseur $e_m = 4,5\ \text{m}\mu$ que précédemment, R′ est encore indépendant de la longueur d'onde.

Pour avoir une idée de la précision de nos mesures, on a utilisé un procédé mis au point par David ([5]). Si l'on désigne par n l'indice du support, ν, χ et d respectivement l'indice de réfraction, l'indice d'extinction et l'épaisseur de la couche mince, on a

$$\left.\begin{aligned} T &= \frac{4n}{(n+1+2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2} \\ R &= \frac{(n-1+2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2}{(n+1+2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2} \\ R' &= \frac{(n-1-2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2}{(n+1-2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2} \end{aligned}\right\} \eta = 2n\frac{d}{\lambda}.$$

Ces équations, pour les variables $2\nu\chi\eta$ et $(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)\eta$ représentent des équations de cercles ayant pour caractéristiques

Mesures.	Centre.	Rayon.
T	$-(n+1)$	$\sqrt{\dfrac{4n}{T}}$
R	$\dfrac{2}{1-R}-(n+1)$	$\sqrt{R}\,\dfrac{2}{1-R}$
R′............	$\dfrac{2n}{1-R'}-(n+1)$	$\sqrt{R'}\,\dfrac{2n}{1-R'}$

On peut juger de la précision des mesures, par la précision avec laquelle les trois cercles se coupent en un même point. Or, pour les six lames étudiées, et pour toutes les radiations, les trois cercles se coupent en un même point avec une exactitude qui est souvent remarquable.

Conclusion. — On a montré que, pour une épaisseur massique e_m voisine de $4,5\ \text{m}\mu$, le facteur de réflexion côté support d'une couche mince de fer était indépendant de la longueur d'onde. Dans une prochaine publication, on donnera l'interprétation de ces résultats à la lumière de la théorie de David.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

([1]) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3794.
([2]) Smith-Olsen-Cristenden, *Phys. Rev.*, 66, 1944, p. 357 A.
([3]) G. Rasigni et R. Rivoira, *Revue d'Optique*, juillet 1961.
([4]) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.
([5]) E. David, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 389.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Conservation partielle de la cohérence au cours du cycle de pompage optique.* Note de M. **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La possibilité d'une conservation partielle de la cohérence au cours du cycle de pompage optique, établie théoriquement dans des communications antérieures, vient d'être confirmée expérimentalement dans le cas de l'isotope ^{199}Hg.

L'état fondamental $6\,^1S_0$ $F = 1/2$ de l'isotope ^{199}Hg a deux sous-niveaux Zeeman $\mu = \pm 1/2$. Par définition, la cohérence entre ces deux niveaux est l'élément non diagonal $\rho_{1/2-1/2}$ de la matrice densité représentant l'ensemble des atomes de la vapeur (ou encore l'aimantation transversale globale de cette vapeur).

La théorie quantique du pompage optique ([1]), ([2]) montre que la lumière de résonance utilisée dans toute expérience de pompage optique est une cause de relaxation transversale : elle détruit le module de la cohérence avec une constante de temps

$$(1) \qquad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T''_2} = \frac{A_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + A_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}}{2T_p} - \frac{1}{T_p} B^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2}.$$

Les notations de cette formule ont été définies dans ([2]). T_p, temps moyen entre photons, est inversement proportionnel à l'intensité lumineuse.

$1/T'_2$ représente la disparition de cohérence pour l'état fondamental lors du passage dans l'état excité par absorption de photons. $1/T''_2$ représente la restitution de cohérence, partielle parce que $T''_2 > T'_2$ [Appendice II de ([2])], lors de la retombée dans l'état fondamental. C'est plus particulièrement ce second terme dont nous avons voulu vérifier l'existence. Il varie avec le champ magnétique à cause du facteur $\Gamma^2/[\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2]$. (Rappelons qu'une telle variation avec le champ n'existe pas pour les temps de relaxation longitudinaux associés à l'excitation optique.) L'effet du champ magnétique sur $1/T''_2$ a une explication physique analogue à celle qu'on peut donner de la dépolarisation magnétique de Hanle et de nombreux autres effets similaires ([3]) : Lorsqu'un ensemble d'atomes subit le cycle de pompage, le temps passé dans l'état excité vaut en moyenne $1/\Gamma$, mais il varie d'un atome à l'autre; il en résulte donc une dispersion des rotations Zeeman dans l'état excité, dont la conséquence est la suivante : Si $\omega_e \neq \omega_f$, et si, au départ, toutes les aimantations transversales des différents atomes sont dirigées suivant la même direction, elles vont se retrouver après le cycle de pompage dispersées suivant des directions formant un éventail; la nouvelle résultante sera par suite d'autant plus affaiblie que l'ouverture de l'éventail sera plus grande, c'est-à-dire que $\omega_e - \omega_f$ sera grand devant Γ.

La technique utilisée pour vérifier expérimentalement la formule (1) est la suivante : On effectue la résonance magnétique sur l'isotope ^{199}Hg pompé optiquement par un premier faisceau lumineux suivant la technique habituelle ([4]). On prépare ainsi un ensemble de spins pour lesquels la cohérence $\rho_{1/2-1/2}$ est non nulle. A un certain instant, on coupe simultanément le champ de radiofréquence et ce premier faisceau, qui n'interviennent donc plus par la suite et dont le rôle unique a été d'introduire au départ de la cohérence dans le système physique étudié; on observe ensuite comment cette cohérence s'amortit sous l'effet de la relaxation transversale provoquée par un deuxième faisceau lumineux et qui est décrite par le temps T_2 de la formule (1); à cette « relaxation optique », introduite délibérément, se superpose, sans aucune corrélation, la relaxation thermique habituelle décrite par le temps de relaxation transversal θ_2, de sorte que l'amortissement global se fait avec une constante de temps τ_2 telle que $1/\tau_2 = (1/\theta_2) + (1/T_2)$. $1/T_2$ étant proportionnel à l'intensité lumineuse I, la mesure de $1/\tau_2$ pour différentes valeurs de I permet d'atteindre θ_2 et T_2.

Le deuxième faisceau lumineux est disposé perpendiculairement au champ statique H_0. La source lumineuse utilisée est, soit une lampe à ^{204}Hg si l'on veut exciter la composante hyperfine $F = 1/2 \leftrightarrow F = 1/2$, soit une lampe à ^{199}Hg filtrée par une cellule à ^{204}Hg si l'on veut exciter la composante $F = 1/2 \leftrightarrow F = 3/2$. La lumière issue de cette lampe, éventuellement polarisée parallèlement (π) ou perpendiculairement (σ) au champ H_0, traverse successivement la cellule de résonance, un analyseur circulaire, et est concentrée sur une cellule photoélectrique dont le courant mesure ainsi la partie circulaire droite (ou gauche) de la lumière transmise par la cellule de résonance. Ce courant comporte une partie modulée à la fréquence $\omega/2\pi$ du champ de radiofréquence ([5]), composante qu'on amplifie sélectivement. On peut montrer ([2]) que l'amplitude de cette modulation constitue un signal directement proportionnel au module de la cohérence. Le rôle du deuxième faisceau est donc double : créer une relaxation transversale associée à une excitation optique de longueur d'onde et de polarisation déterminée; fournir un signal proportionnel à la cohérence, ce qui permet d'en observer l'amortissement sur un oscillographe une fois qu'on a coupé la radiofréquence et le premier faisceau lumineux.

Nous avons étudié la variation de $1/T_2$ avec le champ magnétique (ω_f) pour chacune des deux composantes hyperfines et pour diverses polarisations. L'accord avec la théorie est bon : Nous avons dessiné sur les figures 1 et 2 les courbes calculées à partir de la formule (1); les points sont les points expérimentaux. Les nombres inscrits sur l'axe des ordonnées sont les rapports entre les valeurs de $1/T_2$ en champ nul et en champ fort. Ces rapports dépendent de $A_{1/2\,1/2}$, $A_{-1/2-1/2}$, $B^{1/2-1/2}_{1/2-1/2}$, donc de la polarisation, et sont bien vérifiés expérimentalement. Remarquons que la valeur

de $1/T_2$ en champ nul est une valeur extrapolée à cause de la condition de validité de la théorie $\omega_f \gg 1/T_p$. Tous les points expérimentaux satisfont à cette condition.

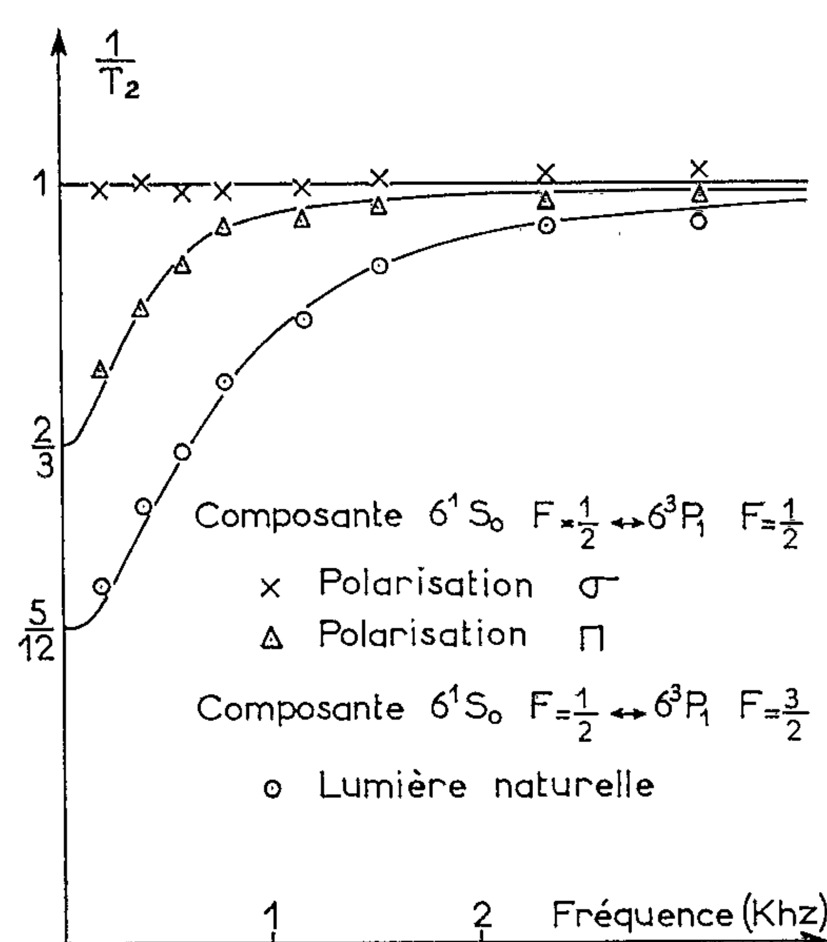


Fig. 1.

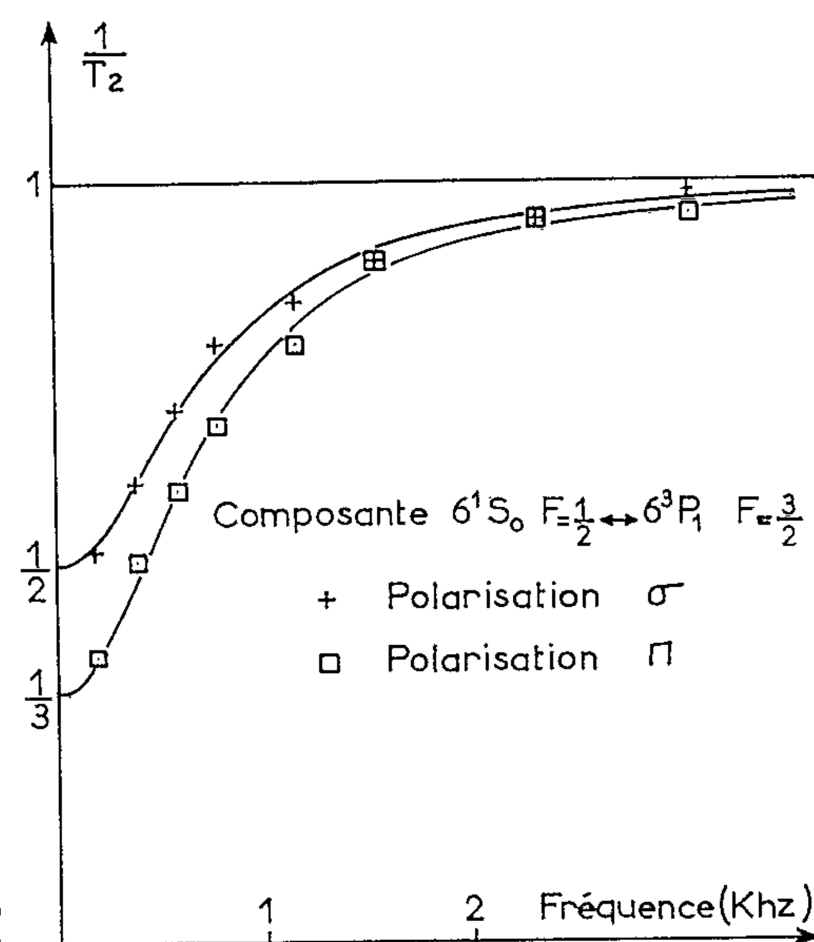


Fig. 2.

La théorie prévoit également un effet du cycle de pompage sur l'argument de la cohérence. Cet effet se traduit par un couplage entre les pulsations Zeeman de l'état fondamental et de l'état excité sous l'influence de transitions réelles de résonance optique. Le déplacement correspondant de la raie de résonance magnétique vient d'être observé expérimentalement et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(¹) J.-P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 93 et 255.
(²) J.-P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 329 et 443.
(³) J. BROSSEL, *Quantum Electronics Conference* (II), Columbia University Press (sous presse).
(⁴) B. CAGNAC et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 77.
(⁵) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1924; W. E. BELL et A. L. BLOOM, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1559.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris, 5ᵉ.*)

FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE. — *Étude des transferts d'activation entre molécules de colorants fluorescents en solution solide dans le plexiglass.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Laffitte**, Mme **Nicole Macé** et M. **Christian Pujols**, transmise par M. Auguste Rousset.

Des mesures de la polarisation de la fluorescence de quelques colorants (fluorescéine, rhodamine B, orangé d'acridine, trypaflavine et jaune d'acridine) ([1]), ([2]) avaient montré, entre autres choses, que le taux de polarisation diminuait en règle générale quand la concentration augmentait. On explique cette dépolarisation par concentration par des transferts d'activation entre molécules excitées et molécules neutres; ces transferts dépendent de la durée de vie des molécules à l'état excité et de la distance entre molécules, donc de la concentration.

D'autre part, il ressortait de cette étude que les transferts entre molécules semblables dépendaient du recouvrement des spectres d'absorption et de fluorescence. On explique ainsi le rôle du solvant sur les transferts : par interaction avec le solvant, les états électroniques du soluté sont déformés et il peut en résulter une variation de la partie commune aux deux spectres.

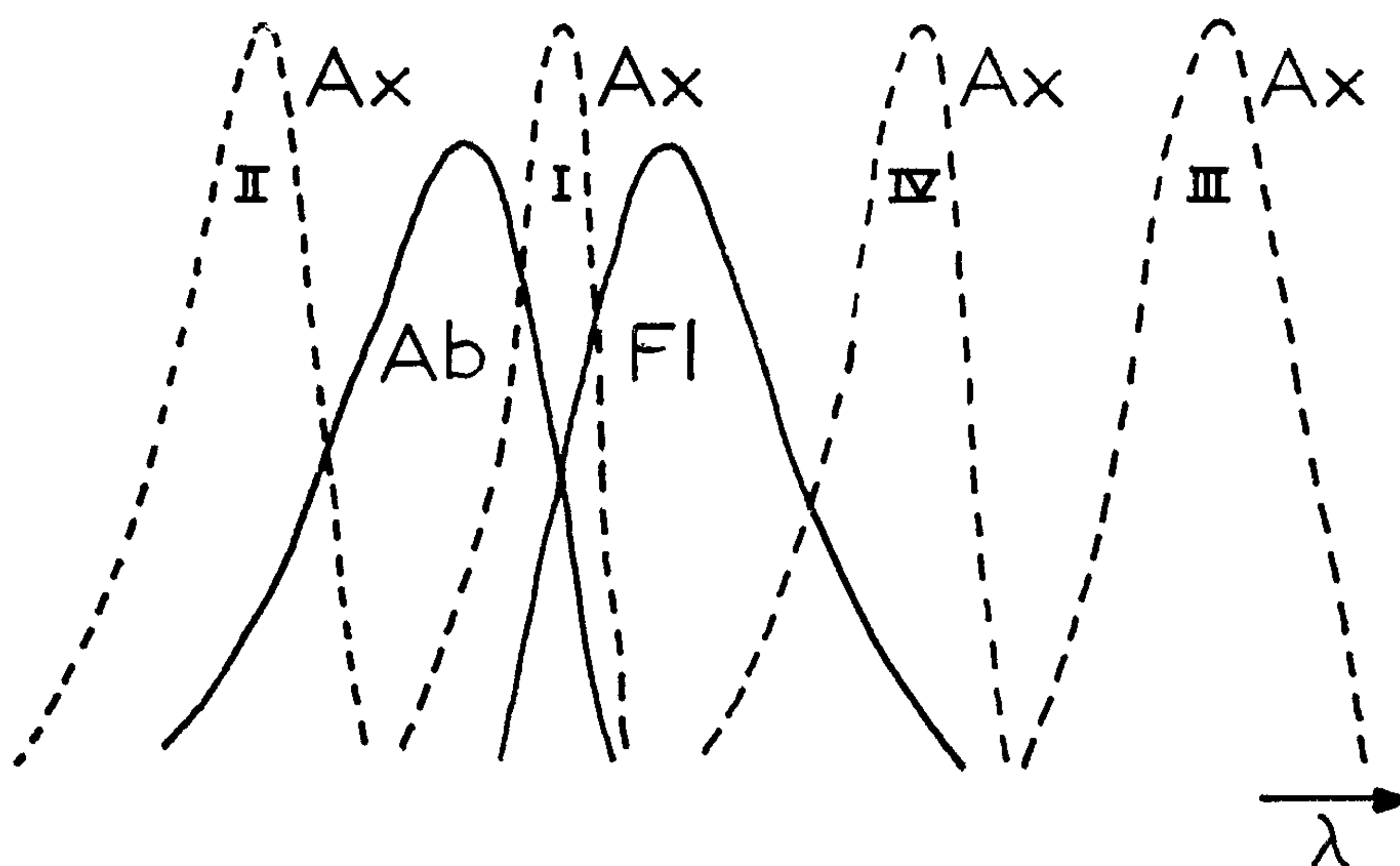
Au cours de nouvelles mesures sur la polarisation de la fluorescence des colorants en solution rigide dans le plexiglass, nous avons augmenté la longueur d'onde excitatrice, et nous avons observé d'une part la disparition d'une partie des courtes longueurs d'onde du spectre de fluorescence, c'est-à-dire de la partie commune de ce spectre avec le spectre d'absorption, et d'autre part la disparition de la dépolarisation par concentration. Nous en avons conclu qu'une condition nécessaire pour observer des transferts était que la molécule émette des radiations qu'elle est capable d'absorber.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait des mesures du taux de polarisation ([3]) en ajoutant au corps fluorescent un colorant auxiliaire, en général non fluorescent. Dans la figure 1 nous avons schématiquement fixé la position de la bande d'absorption A*x* du colorant auxiliaire par rapport à la position de la première bande d'absorption A*b* et de la bande de fluorescence F*l* du colorant fluorescent. Ces mesures se rapportaient à des mélanges où la concentration en corps fluorescent atteignait 10^{-3} g/cm^3, concentration pour laquelle des transferts importants se produisent pour le colorant fluorescent pur. On peut alors distinguer quatre cas :

Cas I : *Le colorant auxiliaire absorbe totalement la partie commune aux bandes* A*b* *et* F*l* *du colorant fluorescent.* — Nous avons pu réaliser ce cas avec les deux mélanges suivants : rhodamine B-thymol sulfone phtaléine et orangé d'acridine-crésol sulfone phtaléine. On n'observe aucune dépolarisation par concentration puisqu'on retrouve la même polarisation

fondamentale, $p_0 = 0,5$, qu'avec le colorant fluorescent pur sous une très faible concentration qui exclut les transferts. Dans nos mélanges, c'est le colorant auxiliaire et non le colorant fluorescent qui absorbe les radiations de la partie commune aux spectres A*b* et F*l*, ce qui entraîne la disparition des transferts.

CAS II : *Le maximum d'absorption* A*x* *du colorant auxiliaire est situé dans la région des courtes longueurs d'onde du spectre* A*b*. — C'est le cas du mélange rhodamine B-orangé II. Le taux de polarisation est le même que celui mesuré sur l'échantillon de rhodamine pure à la même concentration ($p_0 = 0,30$ autour de 595 mμ dans le spectre d'émission, pour une excitation par 530 mμ). Le colorant auxiliaire n'a donc aucune influence sur les transferts : *on peut en conclure que ceux-ci ne se produisent pas par l'intermédiaire des niveaux vibrationnels élevés de l'état fluorescent.*



CAS III : *La bande d'absorption* A*x* *du colorant auxiliaire est au-delà de la bande* F*l*. — Le corps fluorescent est ici l'anthracène (A*b* est dans le proche ultraviolet et F*l* est dans le bleu). Le colorant auxiliaire est le bleu indigo : la bande A*x* est dans le rouge orangé.

Comme dans le cas II, les mesures de polarisation montrent que le colorant auxiliaire n'a pas modifié les transferts entre molécules d'anthracène. On peut donc en conclure qu'il n'y a pas de transfert des molécules excitées de l'anthracène vers les molécules de bleu indigo de niveaux énergétiques plus bas.

CAS IV : *Le colorant auxiliaire absorbe une partie des grandes longueurs d'onde de la bande* F*l*. — C'est le cas du mélange orangé d'acridine-vert malachite [4]. L'augmentation du taux de polarisation de la fluorescence de l'orangé d'acridine s'explique par une diminution des transferts entre molécules d'orangé d'acridine excitées et neutres. Par contre, on doit prévoir

des transferts entre molécules de natures différentes, facilités par l'existence d'états vibroniques de même énergie dans l'orangé d'acridine et le vert malachite.

Nous avons ainsi prouvé par des mesures de polarisation que les transferts d'énergie entre molécules excitées et neutres ne sont pas modifiés par l'adjonction du colorant auxiliaire dans les cas II et III, qu'ils sont totalement supprimés dans le cas I, et enfin fortement diminués dans le cas IV où vraisemblablement se produisent des transferts entre molécules différentes. Ces expériences prouvent qu'il y a transfert s'il existe des régions communes aux spectres d'absorption et de fluorescence. Cette nécessité, déjà prévue par F. Perrin (5), s'accorde avec une hypothèse de transferts par réabsorption de photons émis.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Mlle E. Laffitte et C. Pujols, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1008.

(2) C. Pujols, *Thèse 3e Cycle*, Bordeaux, juin 1960.

(3) Mme N. Macé, *Thèse 3e Cycle*, Bordeaux, juin 1961.

(4) Grâce à l'emploi d'un spectrographe, la faible fluorescence du vert malachite n'est pas gênante dans les mesures sur la fluorescence jaune de l'orangé d'acridine.

(5) F. Perrin, *Act. Phys. Pol.*, 5, 1936, p. 334.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Mesure de la durée de vie du niveau* 5^3P_1 *du cadmium par la méthode de résonance magnétique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Jean Butaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La méthode de résonance magnétique a déjà été appliquée à la mesure de la durée de vie de nombreux niveaux atomiques excités ([1]). Nous l'avons appliquée au cas du niveau 5^3P_1 du cadmium, dont la durée de vie assez longue (plus de 2 μs) n'avait encore été mesurée que par des méthodes purement optiques ([2]). Il était intéressant, d'autre part, d'étudier dans un cas analogue à celui du mercure, mais avec une durée de vie nettement plus longue, les effets de la diffusion multiple de la lumière de résonance optique sur la variation de la « durée de cohérence » T_e.

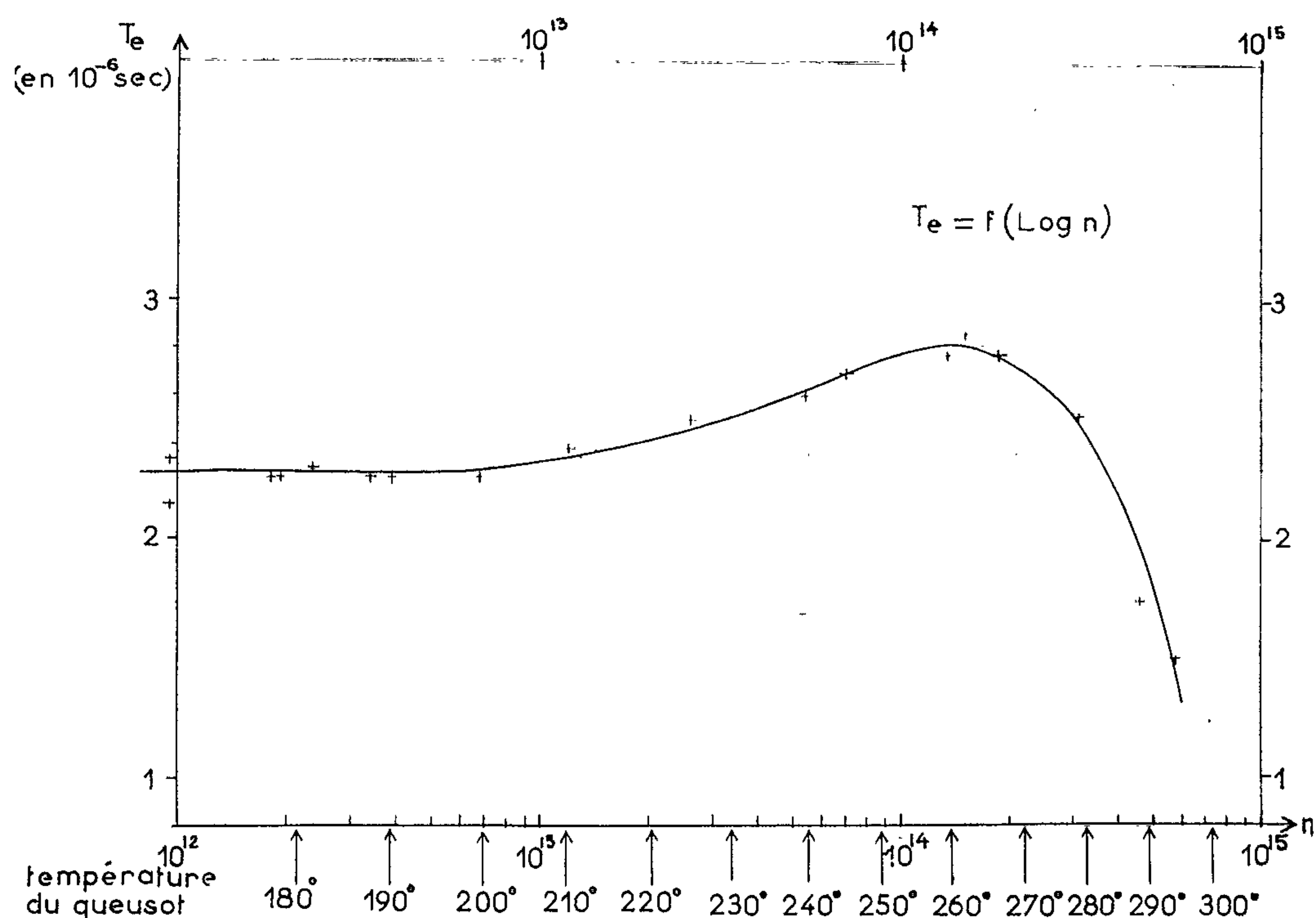
Appareillage. — Le cadmium est distillé sous vide poussé dans une cellule cubique en quartz fondu, scellée une fois pour toutes. La cellule contient un « getter » au titane pour éviter tout dégazage des parois. Elle est chauffée électriquement au moyen de résistances chauffantes en « Thermocoax » Philips (le courant passant dans un sens dans le conducteur central et dans l'autre sens dans la gaine extérieure, le champ magnétique créé est très faible; il ne cause aucun élargissement de la raie de résonance magnétique). La fréquence de résonance utilisée est de 14,448 MHz. La puissance de l'émetteur est de l'ordre de 1 W, ce qui est très suffisant pour saturer les raies de résonance magnétique, étant donné la valeur élevée de la durée de vie. L'excitation par la raie de résonance 3 261 Å ($5^1S_0 - 5^3P_1$) est fournie par une lampe à cadmium OSA. Toute l'optique est en quartz. Nous utilisons des polariseurs pour ultraviolet de fabrication allemande (Polarex Käsemann W 78).

Résultats ([3]). — Les courbes de résonance magnétique obtenues pour les isotopes pairs du cadmium satisfont bien à la formule de Majorana-Brossel ([4]). La durée de vie que nous déduisons de la largeur limite des réseaux tracés à basse pression de vapeur de cadmium (correspondant à une densité d'atomes $n \sim 10^{12}$ atomes/cm³) est $\tau = 2{,}25.10^{-6}$ s. Nous pensons que la largeur limite des raies est mesurée avec une précision de 2 à 3 %. La valeur de τ ainsi obtenue n'est pas corrigée des effets d'élargissement dus au temps de passage des atomes dans la zone d'observation (volume de l'ordre de 1 cm³).

Lorsque le nombre n d'atomes de cadmium par centimètre cube augmente, la diffusion multiple intervient et les courbes de résonance magnétique s'affinent; « la durée de cohérence » T_e augmente et ses variations en fonction de n sont représentées par la courbe de la figure ci-contre. L'affinement prévu est beaucoup moins important, pour un même accroissement relatif de la densité d'atomes, que dans le cas du mercure. La durée de vie τ du niveau de résonance étant longue, le coefficient d'absorption

de la vapeur pour les photons de résonance est relativement faible, et l'emprisonnement du rayonnement moins important; c'est effectivement ce que nous avons observé. La « durée de cohérence » la plus longue que nous ayons mesurée est de $2,87.10^{-6}$ s, supérieure de 28 % à la durée de vie réelle.

Il est difficile de prévoir théoriquement, comme dans le cas du mercure, la variation de T_e avec n; le cadmium comprend, en effet, un certain nombre d'isotopes pairs sans spin nucléaire et la structure hyperfine de la raie 3 261 Å est du même ordre de grandeur que sa largeur Döppler ([5]).



Nous excitons la résonance du cadmium naturel par une source à cadmium naturel et les résultats dans ces conditions ne peuvent être que qualitatifs.

Si n dépasse 10^{14} atomes/cm³, les raies de résonance magnétique s'élargissent à nouveau. Si l'on attribue cet élargissement à des collisions entre atomes de cadmium, on peut en déduire un ordre de grandeur de la section de choc σ^2 correspondante ([6]). Mais, il est difficile d'extrapoler la partie montante de la courbe donnant T_e en fonction de n; d'autre part, la lumière de résonance optique est très dépolarisée et les mesures de T_e sont peu précises quand n est élevé. Le résultat obtenu pour σ^2 dépend fortement de la valeur de n pour laquelle la mesure est faite. Des mesures de ce type ne semblent donc pas devoir permettre une détermination de σ^2 à mieux qu'un facteur 3 ou 4 près. Nous pensons que l'ordre de grandeur de σ^2 est de 40 Å².

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) G. W. SERIES, *Reports on Progress in Physics*, 22, 1959, p. 280.
(2) MITCHELL et ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, p. 147.
(3) J. BUTAUX, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, octobre 1961.
(4) J. BROSSEL, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622. J. P. BARRAT, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 541, 633, 657.
(5) P. BRIX et A. STEUDEL, *Z. Phys.*, 128, 1950, p. 260.
(6) MITCHELL et ZEMANSKY, *Ibid.*, p. 155.

(Faculté des Sciences de Caen, Laboratoire d'Optique.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Aspect micrographique de ferrites soumises à une onde de choc de pression supérieure à* 130 kb. Note (*) de M. **Jean Jacquesson**, présentée par M. Jean Wyart.

On doit associer à une onde de choc créant dans une ferrite une pression supérieure à 130 kb, un aspect micrographique de cette ferrite caractérisé par une texture micro-aiguillée. Cette texture apparaît continue dans les ferrites aptes à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ à la pression ambiante. Pour les autres, on obtient une structure d'aspect similaire, mais d'une manière discontinue et très localisée. Dans les deux cas, ces structures se différencient des macles de choc classiques.

Nous avons montré dans une précédente Note [1] à laquelle on se reportera que des ferrites différemment alliées, lorsqu'elles ont été soumises à un explosif assez puissant, présentent ou non selon leur aptitude au changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ à la pression ambiante, une « zone » définie, près du choc, de caractère particulier. Cette zone apparaît liée à une transformation induite dans le fer α par les ondes de choc supérieures à 130 kb.

Les échantillons ayant servi à cette étude [1] ont été observés micrographiquement ainsi, en outre, qu'un fer électrolytique (C : 18.10^{-6}, O : 30.10^{-6}) et un fer doux commercial trempé à 680° immédiatement avant choc. De ces observations il ressort que :

1° *Dans les métaux présentant un effet de zone*, celle-ci est caractérisée par une texture de dureté élevée, enchevêtrement de petites aiguilles présentant quelques directions préférentielles, variables d'un grain à l'autre, mais souvent voisines de 45° de la direction de propagation du choc (*fig.* 1 et 2). Cette structure est stable (aspect et dureté) jusqu'à 500°C dans le fer Armco, température où la recristallisation est très rapide, beaucoup plus que pour un fer Armco écroui au maximum par laminage.

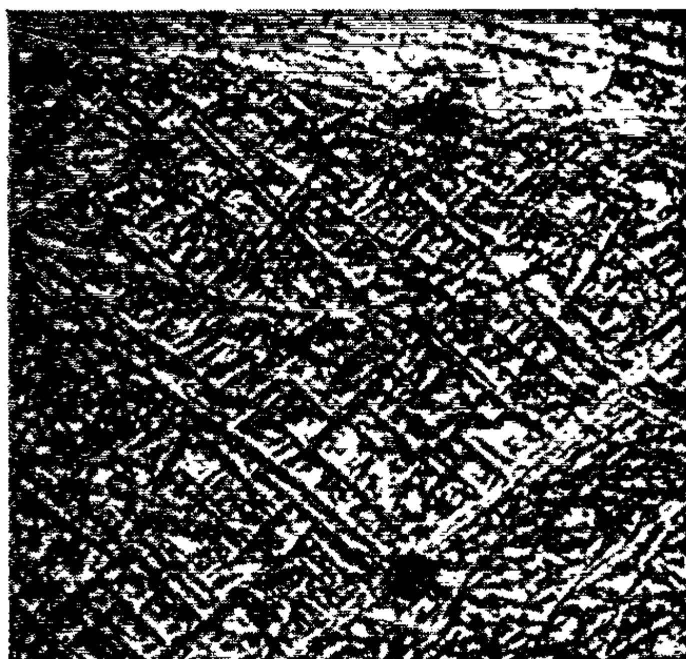


Fig. 1.

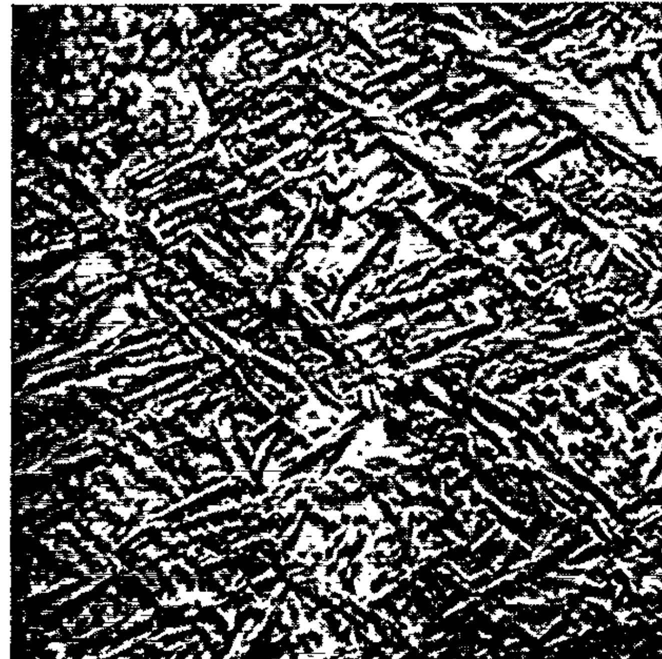


Fig. 2.

Fig. 1. — Fer Armco, 3 mm du choc (zone) HV 240. Nital (G × 750).

Fig. 2. — Fer électrolytique, 3 mm du choc (zone). HV 180. Nital (G × 1100).

2° Ces aiguilles se différencient des macles de choc classiques (bandes de Neumann) :

a. dans une ferrite saturée en carbone (Armco recuit), de telles macles sont particulièrement visibles en dehors de la « zone », dans une ferrite sursaturée par trempe on n'en observe, par contre, aucune à cet endroit;





Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Fer électrolytique. Frontière de zone. Nital (G × 225).

Fig. 4. — Fer chrome (Z 2 C 26) 3 mm du choc. HV 305. Eau rég. glyc. (G × 1000).



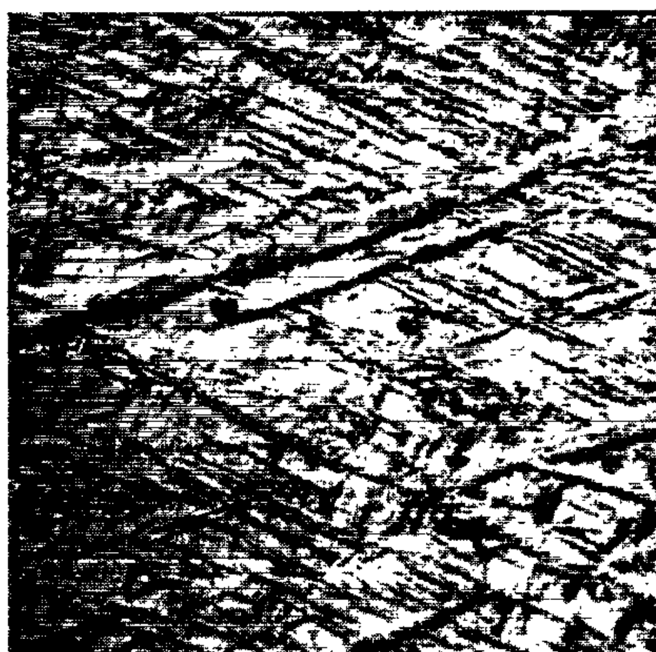


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Ferroaluminium (4 A 18). Microdureté sous 100 g à 15 mm du choc. HV 220 à 290. Nital (G × 500).

Fig. 6. — Ferroaluminium (4 A 18) à 14 mm du choc. Nital (G × 500).

dans les deux cas, néanmoins, l'effet de « zone » dû à la structure microaiguillée est identique (bien que l'aspect des aiguilles puisse légèrement différer);

b. dans le fer électrolytique, les macles de Neumann n'apparaissent qu'au voisinage de la frontière de « zone » et elles se distinguent très nettement des microaiguilles par leurs dimensions, leur aspect et leur direc-

tion (*fig.* 3). Plus près du choc, où la texture est plus fine (*fig.* 2), on discerne encore des formes de macles de Neumann, mais plus ou moins décomposées en microaiguilles dont l'orientation est parfois différente de celles des aiguilles de la matrice. Ceci tend à faire penser que la genèse des macles est antérieure à celle des microaiguilles.

3° *Les métaux ne présentant pas d'effet de zone* (Z 2 C 26 et 4 A 18) montrent néanmoins une texture assez similaire (*fig.* 4), mais par plages. Ces plages se localisent à un grain ou une partie de grain (*fig.* 5) notamment à certaines macles dont l'antériorité semble ici établie (*fig.* 6). La fréquence des plages décroît régulièrement avec la distance au choc.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. JACQUESSON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2058.

(*Laboratoire de Métallurgie physique E.N.S.M.A.,
Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Représentation mathématique des propriétés liées à la distorsion dans un corps écroui.* Note (*) de M. **Pierre Averbuch**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude d'un certain nombre de propriétés d'un corps écroui se ramène à la mesure de moyennes sur la distribution des déformations dans l'échantillon. On montre que cette distribution peut être caractérisée par deux grandeurs, l'une se rapportant aux déformations hydrostatiques, la seconde aux cisaillements. Dans le cas de dislocations, l'effet de la seconde est déterminant.

Nous proposons un formalisme qui peut être appliqué à l'étude de toutes les propriétés dépendant du tenseur distorsion local, par exemple élargissement des raies de diffraction de rayons X, énergie d'écrouissage, élargissement quadrupolaire ([1]), ([2]), ([3]).

Nous commençons par négliger la symétrie cristalline cubique et raisonnons uniquement sur des corps isotropes. Un corps écroui est représenté par un champ de déformation, c'est-à-dire par un champ d'un tenseur symétrique du second ordre. Ce champ présente des singularités analytiques que sont les dislocations par exemple et dont nous négligeons le volume. Les propriétés auxquelles nous nous intéressons sont définies par des moyennes du type $\overline{A_{ij}A_{i'j'}}$ où A_{ij} sont les composantes du tenseur de déformation.

En posant

$$\delta = A_{xx} + A_{yy} + A_{zz},$$

$$A_{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{4}(A_{xx} - A_{yy} \pm 2iA_{xy}),$$

$$A_{\pm 1} = \frac{\sqrt{6}}{2}(A_{xz} \pm iA_{xy}),$$

$$A_0 = \frac{1}{2}(-A_{xx} - A_{yy} + 2A_{zz}),$$

nous nous ramenons aux calculs des valeurs moyennes :

$$\overline{\delta^2}, \quad \overline{\delta A_m}, \quad \overline{A^{\star}_{m'} A_m}.$$

Ces valeurs moyennes devant être invariantes par rotation, il résulte du théorème de Schur sur les matrices commutant avec les représentations d'un groupe qu'on a

$$\overline{\delta^2} = \sigma_1^2,$$

$$\overline{\delta A_m} = 0,$$

$$\overline{A^{\star}_{m'} A_m} = \frac{1}{5}\delta_{mm'}\sigma_2^2.$$

La densité d'énergie élastique W est égale à

$$W = \frac{1}{2}(\lambda A_{kk}\delta_{ij} + 2\mu A_{ij}) A_{ij},$$

où λ et μ sont les coefficients de Lamé.

L'analyse de Fourier, des formes de raies de diffraction des rayons X ([4]), nous donne dans notre modèle la moyenne de la déformation sur une direction aléatoire :

$$\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \overline{A}^2_{zz}.$$

Enfin les mesures de résonance magnétique nucléaire nous donnent la composante du gradient de champ électrique dans une direction donnée, prise au hasard, celle du champ magnétique directeur; or, le gradient de champ est un tenseur de trace nulle ([5]) dépendant linéairement de la distorsion locale, ce qui s'écrit :

$$V_{ij} = \alpha[3A_{ij} - \delta_{ij}(A_{ll})],$$

où α est un coefficient que les expériences se proposaient de déterminer.

Un calcul simple nous conduit alors pour ces trois quantités aux expressions :

$$\overline{W} = \frac{3\lambda + 2\mu}{6}\sigma_1^2 + \frac{2\mu}{3}\sigma_2^2,$$

$$\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \frac{1}{45}(5\sigma_1^2 + 4\sigma_2^2),$$

$$\overline{V}^2_{zz} = \frac{4}{5}\alpha^2\sigma_2^2.$$

Une expression équivalente pour l'énergie est

$$\overline{W} = E\left(\frac{\sigma_1^2}{6(1-2\nu)} + \frac{\sigma_2^2}{3(1+\nu)}\right)$$

qui dans le cas où le coefficient de Poisson ν est égal à 1/3, devient

$$\overline{W} = \frac{E}{4}(2\sigma_1^2 + \sigma_2^2).$$

Pour déterminer les contributions relatives de σ_1^2 et de σ_2^2, nous supposons que les déformations sont dues à des dislocations rectilignes, un tiers de dislocations-vis et deux tiers de dislocations-coins.

Pour ne pas avoir à calculer les moyennes angulaires sur la distribution d'un type de dislocation donné, on procède ainsi : la somme des produits deux à deux des racines de l'équation donnant en un point déterminé les déplacements principaux est un invariant par rotation. On calcule assez facilement qu'il est égal à

$$f_2f_3 + f_3f_1 + f_1f_2 = A_{yy}A_{zz} + A_{zz}A_{xx} + A_{xx}A_{yy} - A^2_{yz} - A^2_{zx} - A^2_{xy}$$

et que sa moyenne pour une distribution isotrope vaut

$$\overline{f_2 f_3 + f_3 f_1 + f_1 f_2} = \frac{1}{3}(\sigma_1^2 - \sigma_2^2).$$

Il nous suffit alors de calculer δ^2 et $\overline{f_2 f_3 + f_3 f_1 + f_1 f_2}$ pour une dislocation orientée convenablement par rapport aux axes. On trouve alors pour une dislocation-vis.

$$\sigma_1^2 = 0, \qquad \sigma_2^2 = \frac{3b^2}{8\pi} \int_\varepsilon^\infty \frac{dr}{r}$$

et pour une dislocation-coin :

$$\sigma_1^2 = \frac{b^2}{4\pi} \left(\frac{1 - 2\nu}{1 - \nu} \right)^2 \int_\varepsilon^\infty \frac{dr}{r}, \qquad \sigma_2^2 = \frac{b^2}{4\pi} \cdot \frac{1 + \nu + \nu^2}{(1 - \nu)^2} \int_\varepsilon^\infty \frac{dr}{r}.$$

Ces intégrales sont divergentes mais nous ne sommes intéressés que par leur rapport. Pour une proportion d'un tiers de dislocation-vis, c'est-à-dire pour une distribution isotrope du vecteur de Burgers, on a

$$\frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} = \frac{7 - 10 + 7\nu^2}{4(1 - 4\nu + 4\nu^2)}.$$

Dans le cas où le coefficient de Poisson est égal à 1/3, le rapport $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = 10$, ce qui montre qu'on peut en première approximation négliger les déformations du type hydrostatique devant les cisaillements.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) P. Averbuch, F. de Bergevin et W. Muller-Warmuth, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2315.
(2) E. A. Faulkner, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 843.
(3) E. A. Faulkner, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 515.
(4) B. E. Warren et B. L. Averbach, *Imperfections in nearly Perfect Crystals*, Wiley and Sons, New York, p. 152.
(5) M. H. Cohen et F. Reif, *Solid State Physics.*, 5, 1957, p. 321.

(Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude théorique de la production de deux photons dans l'effet Compton.* Note (*) de M. **Guy Burdet** et Mlle **Monique Maitrot**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons établi la section efficace de production de deux photons dans l'effet Compton (effet Compton double) en appliquant les règles de l'Électrodynamique quantique. La méthode utilisée permet d'étudier l'état de polarisation des photons diffusés.

La section efficace de production de deux photons dans l'effet Compton (effet Compton double) a été déterminée à l'aide de l'Électrodynamique quantique. Ce phénomène apparaît comme un effet du troisième ordre. En suivant une méthode analogue à celle qui permet de retrouver la formule de Klein-Nishina pour l'effet simple, nous avons mis le carré du module de l'amplitude de transition sous la forme

$$|M|^2 = \frac{1}{8\mu^2} X, \qquad \text{où} \quad \mu = \frac{mc}{h}.$$

X est un terme dépendant des différents produits scalaires pouvant être formés à partir des quadrivecteurs impulsion-énergie de l'électron et du photon incident, de l'électron et des photons diffusés. Une partie de X contient aussi des termes faisant intervenir l'état de polarisation des photons. Ceci permet d'étudier si, comme dans l'effet simple, la diffusion donne naissance à des photons polarisés aux basses énergies et à des photons non polarisés dans le cas extrême relativiste.

La section efficace a été calculée en faisant la moyenne sur les polarisations des photons incidents et en sommant sur celles des photons diffusés puisque, expérimentalement, nous utilisons des faisceaux naturels.

Finalement : la section efficace différentielle pour la production d'un photon d'énergie E_1 dans l'angle solide do_1 autour de la direction θ_1, et d'un second photon d'énergie E_2 liée à E_1 par

$$E_2 = \frac{E - E_1 - EE_1(1 - \cos\theta_1)}{T}$$

dans l'angle solide do_2 autour de la direction θ_2, est donnée par

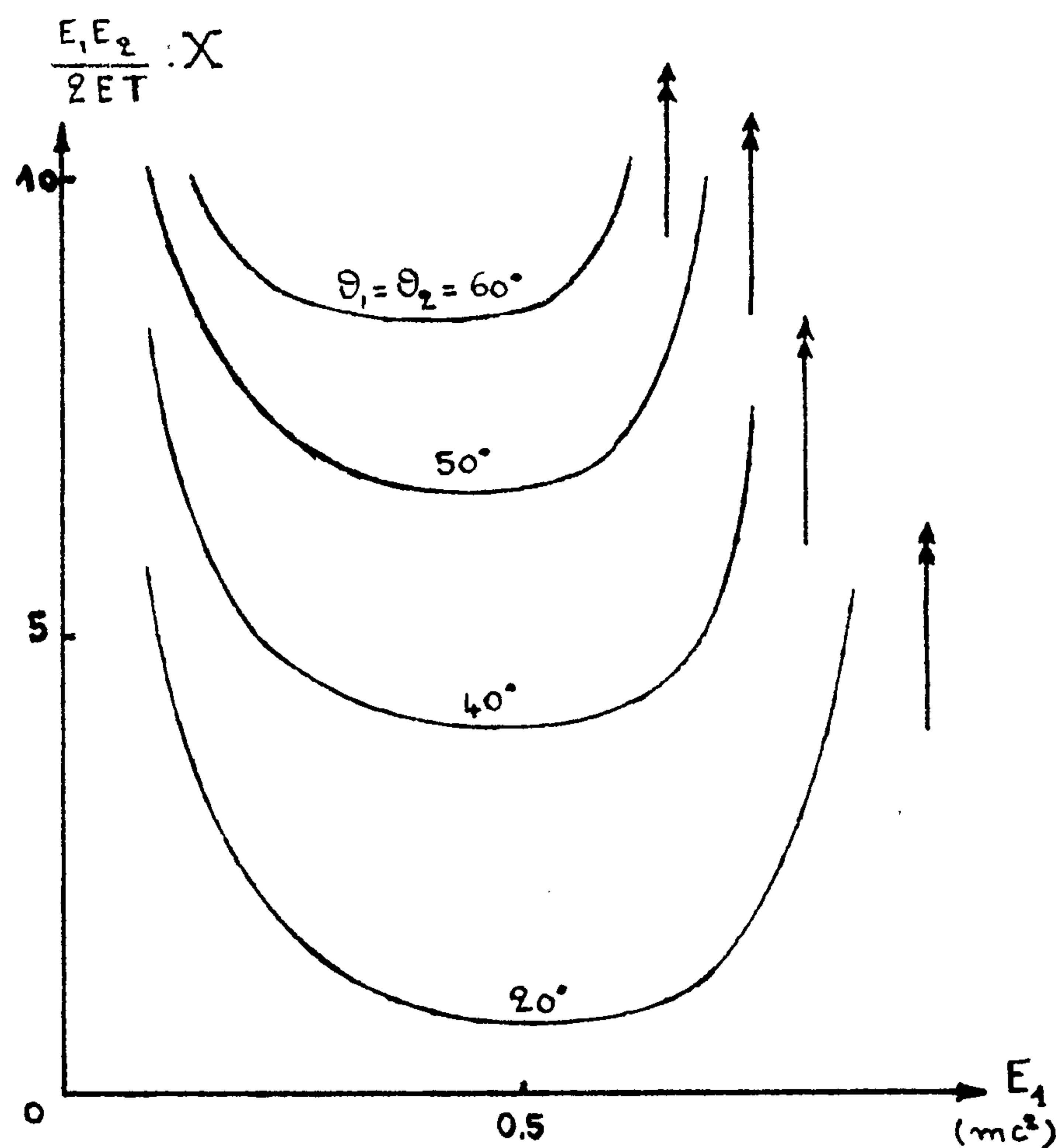
$$d\sigma = \alpha r_0^2 \frac{E_1 E_2}{2ET} X \, dE_1 \frac{do_1}{4\pi} \frac{do_2}{4\pi}$$

où θ_1 et θ_2 sont définis par rapport à la direction du photon incident, θ_{12} par rapport à la direction du premier photon diffusé, E est l'énergie du photon incident :

$$T = 1 + E(1 - \cos\theta_2) - E_1(1 - \cos\theta_{12}).$$

Les énergies sont toutes exprimées en fonction de l'énergie au repos de l'électron.

Nous avons tracé ci-dessous les courbes représentatives de $E_1E_2X/2$ ET en fonction de E_1 dans le cas où les deux photons diffusés et le photon incident se trouvent dans le même plan et où $\theta_1 = \theta_2 = 1/2\,\theta_{12}$ et $E = 1$.



La section présente le phénomène de divergence infrarouge, elle tend vers l'infini quand l'énergie de l'un des photons tend vers zéro.

Ce phénomène disparaît lorsqu'on tient compte des corrections radiatives d'ordre e^6 de l'effet Compton ([1]). Expérimentalement nous nous placerons dans un domaine d'énergie où la renormalisation n'est pas nécessaire : à l'équipartition de l'énergie entre les deux photons.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) FEYNMAN, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 231.

(Institut de Physique nucléaire de Lyon.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Forme des raies de dispersion obtenues à l'aide d'un spectrographe à résonance magnétique nucléaire, à circulation de liquide prépolarisé.* Note (*) de M. **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour obtenir des signaux de résonance les plus intenses possibles, on se place dans les conditions de saturation. Dans l'appareil à écoulement de liquide qu'on utilise [1], on obtient alors des signaux de dispersions de formes différentes des raies habituelles.

Passage lent, passage adiabatique, passage soudain. — Considérons un ensemble de moments nucléaires soumis à un champ statique H et à un champ alternatif $2h_1 \sin \omega t$ perpendiculaires; h_1 étant grand (conditions de saturation) la largeur de raie est de l'ordre de h_1. Dans le trièdre tournant avec h_1, composante tournante, le moment macroscopique M est soumis à un champ effectif H_{ef} résultant de h_1 et de $\delta = H - H_0$, ($H_0 = |\omega/\gamma|$); δ est le balayage en champ (ω constante). Trois cas se présentent selon la rapidité des variations de δ.

1° *Passage lent.* — δ varie assez lentement pour qu'à chaque instant M soit dans sa position d'équilibre dans le trièdre tournant. Les équations de Bloch bien connues, montrent que :

— pour $\delta < 0$, M fait un angle aigu avec H_{ef};

— pour $\delta > 0$, cet angle est obtus.

Le signal de dispersion, projection de M sur h_1, est donc du signe de δ : la raie a un centre de symétrie.

Ce cas ne se présente pas pour notre appareil à prépolarisation, car le temps nécessaire pour atteindre la position d'équilibre entraînerait une dépolarisation complète du liquide.

2° *Passage adiabatique rapide* [2]. — La largeur de raie h_1 est décrite en un temps très court devant T_1, mais suffisamment long pour que

$$\left|\frac{d\delta}{dt}\right| \ll |\gamma h_1^2|. \qquad (1)$$

Supposons que le passage se fasse à champ décroissant. M initialement porté par H reste constamment aligné avec H_{ef}. Sa projection sur h_1 est donc positive quel que soit le signe de δ : la raie de dispersion est symétrique par rapport à une droite OS.

3° *Passage soudain.* — Supposons qu'on applique brusquement le champ alternatif aux moments nucléaires initialement soumis au seul champ H. M se met à tourner autour du champ $\vec{H}_{ef} = \vec{\delta} + \vec{h}_1$, l'angle (M, H_{ef}) restant égal à l'angle (H, H_{ef}). Pour $\delta > 0$, cet angle est aigu, la projection de M sur h_1 est positive en moyenne. Mais pour $\delta < 0$ l'angle est obtus et la projection négative. Le signal est du signe de δ, donc symétrique par rapport à O, comme dans le premier cas examiné (passage lent).

Pour résumer les deux derniers cas, considérons une variation de H telle que δ décroisse de $+\infty$ à δ_0, H_{ef} passant d'une position confondue avec H, à une position H_{ef_0}.

Si le passage est adiabatique, condition (1), la position finale M_0 de M est de même sens que H_{ef_0}. Quel que soit δ_0 le signal est positif (symétrie par rapport à OS).

Si le passage est soudain :

$$\left|\frac{d\delta}{dt}\right| \gg |\gamma h_1^2|, \tag{2}$$

le signal a le signe de δ_0 (symétrie par rapport à O).

Si le passage est intermédiaire $|d\delta/dt| \sim |\gamma h_1^2|$, le signal est affaibli.

Remarque. — Si δ_0 est atteint en croissant, le passage adiabatique donne un signal symétrique par rapport à OS, mais négatif.

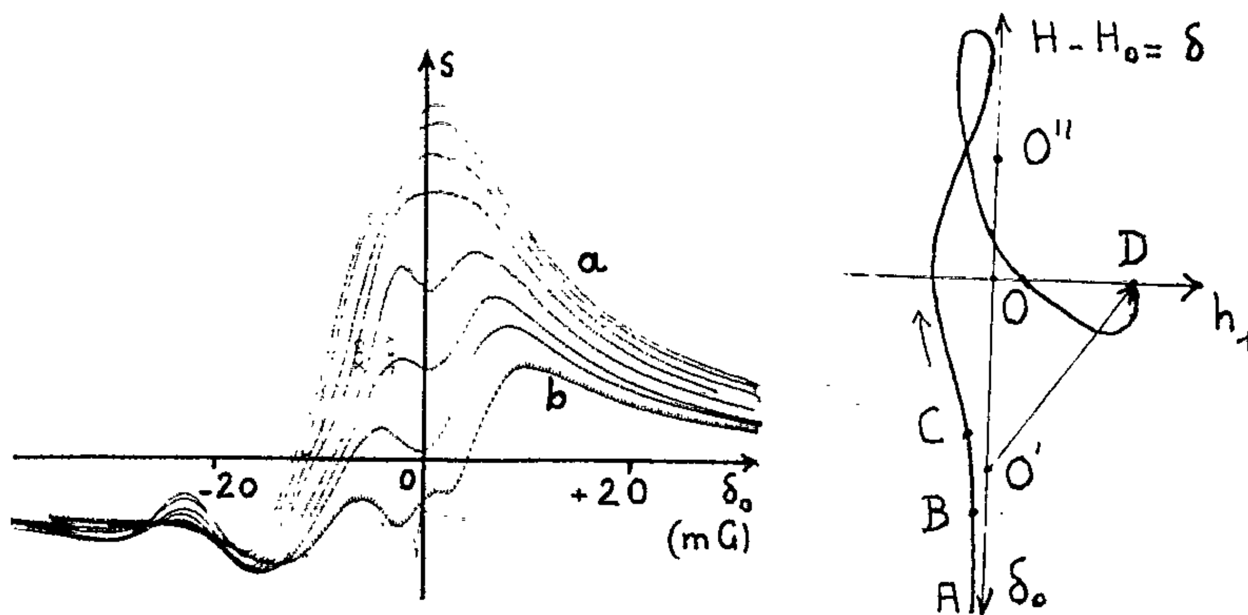


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Raies de dispersion. Le liquide (benzène) pénètre par l'axe d'une des bobines d'Helmholtz produisant le champ statique. Le débit varie de 15 cm³/s (*a*) à 50 cm/³s (*b*); $h_1 = 7$ mG.

Fig. 2. — Courbe du champ effectif relative à la figure 1. L'origine en O′ correspond à $\delta_0 > 0$ sur la figure 1.

Vérification expérimentale. — Dans notre spectrographe, on fait varier très lentement la valeur du champ statique $(H_0 + \delta_0)$ au centre des bobines. Le liquide restant peu de temps dans ce champ, M n'a pas le temps d'atteindre la position d'équilibre donnée par les équations de Bloch. En pénétrant dans les bobines, le liquide passe en un temps bref (une fraction de seconde) du champ terrestre (0,5 G) au champ $H_0 + \delta_0$ ($\sim$ 3 G). Selon les valeurs du débit et de h_1, le passage est soudain, adiabatique ou intermédiaire. Si h_1 est faible et le débit grand, condition (2), le passage est soudain et l'on obtient une raie de forme habituelle, à centre de symétrie. Sinon on doit s'attendre à obtenir une raie symétrique par rapport à OS, ou une forme intermédiaire.

En réalité les courbes sont plus compliquées (*fig.* 1) car H et h_1 varient tous les deux le long du tuyau d'amenée. Sur la figure 2 on a porté en

abscisses les variations de h_1, en ordonnées les variations de $\delta = H - H_0$, en supposant l'appareil réglé à la résonance au centre des bobines ($\delta_0 = 0$). L'analyse de cette courbe permet d'expliquer toutes les anomalies des raies de la figure 1.

Suppression des irrégularités. — Dans le montage correspondant aux figures 1 et 2, le liquide pénètre par l'axe d'une des bobines d'Helmholtz fournissant le champ statique. En le faisant entrer par le plan méridien

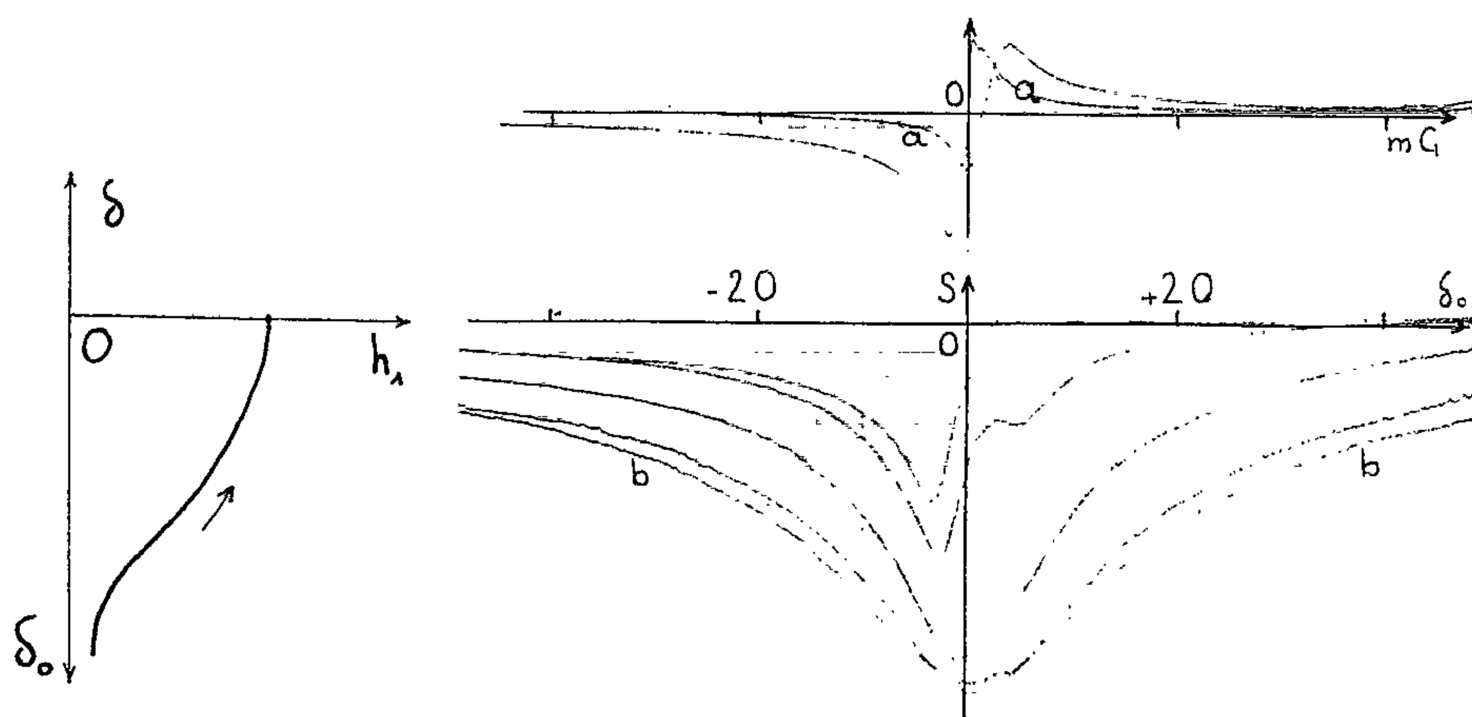


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Courbe de H_{ef} relative au cas d'une entrée par le plan équatorial.

Fig. 4. — Raies correspondant à la courbe (*fig.* 3). Débit de 29 cm³; h_1 varie progressivement.

Raie (*aa*) symétrique par rapport à O (h_1 = 0,23 mG).

Raie (*bb*) symétrique par rapport à OS (h_1 = 11,6 mG).

des bobines on obtient une courbe représentative de H_{ef} plus régulière (*fig.* 3). Les signaux obtenus sont plus réguliers. Ils ont un centre de symétrie pour h_1 faible (passage soudain), un axe de symétrie pour h_1 fort (passage adiabatique).

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(¹) H. Benoit et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708.

(²) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

(*Laboratoire d'Électronique,* B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'activité du fer dans la wüstite solide.* Note (*) de MM. **Paul Raccah** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Désignons par a' et a les activités respectives de l'oxygène et du fer et par $x = n'/n$ leur rapport atomique dans la wüstite solide. Ce rapport est le coefficient de l'oxygène dans la formule FeO_x fréquemment employée pour exprimer la composition de cet oxyde ferreux non stœchiométrique.

Ces activités sont liées par la relation de Gibbs-Duhem :

$$(1) \qquad -\frac{d \log a}{d \log a'} = \frac{n'}{n} = x$$

permettant de calculer log a en fonction de x comme nous allons le montrer.

Les expériences de nombreux auteurs et celles de l'un de nous (non encore publiées) montrent que, à une température absolue T déterminée, le rapport x est une fonction linéaire du logarithme de la pression p' de l'oxygène en équilibre avec la wüstite solide. On peut donc écrire :

$$(2) \qquad x = A \log p' + B,$$

A et B ne dépendant que de la température. Cette équation n'est valable, à la température T, qu'entre x_0 lorsque la wüstite est en équilibre avec le fer solide et l'oxygène sous la pression p'_0 et x_1 quand la wüstite est en équilibre avec la magnétite et l'oxygène sous la pression p'_1. En particulier, x_0 et p'_0 satisfont à l'équation (2), ce qui donne

$$(3) \qquad x_0 = A \log p'_0 + B.$$

On peut donc éliminer B entre les équations (2) et (3) et écrire :

$$(4) \qquad x = x_0 + A \log\left(\frac{p'}{p'_0}\right).$$

Si l'on choisit comme état de référence pour le fer et l'oxygène total de la wüstite celui dans lequel ils se trouvent, à la température T, en équilibre avec le fer et l'oxygène gazeux (quand $x = x_0$ et $p' = p'_0$) les activités a et a' seront toutes deux égales à l'unité dans cet état. D'autre part, si, comme on l'admet généralement, l'oxygène gazeux se dissocie en atomes en se dissolvant dans le fer, il viendra, à la température T :

$$(5) \qquad a'^2 = \frac{p'}{p'_0}.$$

En éliminant le rapport p'/p'_0 entre les équations (4) et (5), on obtient

$$(6) \qquad x = x_0 + 2A \log a'.$$

Par différentiation, il vient

$$dx = 2A\,d\log a'. \tag{7}$$

Finalement, en éliminant $d\log a'$ entre les équations (1) et (7), on parvient à l'équation différentielle suivante :

$$d\log a = -\frac{1}{2A}\,x\,dx. \tag{8}$$

L'intégration de cette équation différentielle entre l'état de référence pour lequel $a = 1$ et $x = x_0$ et un état d'équilibre quelconque conduit au résultat suivant, particulièrement simple

$$\log a = -\frac{1}{4A}(x^2 - x_0^2). \tag{9}$$

L. S. Darken et R. W. Gurry ont insisté sur l'aspect assez spécial de l'état de référence choisi ci-dessus (1) : il est dû au fait expérimental que x_0 varie légèrement avec la température.

Des résultats de L. S. Darken et R. W. Gurry ([2]) associés à ceux de l'un de nous (encore inédits), on peut tirer la loi de variation de A en fonction de la température T. L'application de la méthode des moindres carrés fournit la loi suivante, également très simple

$$A = 0{,}028\,17 + 19{,}62\,T^{-1}, \tag{10}$$

A est de l'ordre de 0,0415 (vers 1 200°C) et l'erreur absolue-type commise sur sa détermination est dès maintenant assez faible : elle vaut $\pm$ 0,000 12 et correspond à une erreur relative d'environ 0,003.

Les équations (9) et (10) jointes aux mêmes résultats [tableau IX, p. 1407, du Mémoire (2) précité] permettent de calculer log a pour différentes valeurs de x, à diverses températures T. Il est intéressant de comparer les valeurs ainsi obtenues à celles de L. S. Darken et R. W. Gurry : cette comparaison est facilitée par le tableau I.

TABLEAU I.

Valeurs de — log *a pour différentes valeurs de x et de* T.

(Pour chaque couple de valeurs de x et de T, on trouvera d'abord le résultat de L. S. Darken et R. W. Gurry et ensuite, le nôtre, en gras.)

T°K	1 373.		1 473.		1 573.	
x_0	1,0477.		1,0495.		1,0506.	
			log a.			
x.						
1,055	0,085	**0,090**	0,073	**0,070**	0,057	**0,057**
1,07	0,266	**0,278**	0,269	**0,262**	0,267	**0,253**
1,09	0,517	**0,532**	0,530	**0,522**	0,540	**0,519**
1,11	0,780	**0,792**	0,797	**0,787**	0,809	**0,790**
1,14	1,186	**1,189**	1,197	**1,194**	1,203	**1,205**

L'examen du tableau I semble montrer que les écarts observés entre les diverses valeurs de L. S. Darken et R. W. Gurry et les nôtres, ne sont pas systématiques. D'autre part, si l'on considère les écarts portant sur les activités elles-mêmes et non sur leurs logarithmes, l'écart relatif est généralement plus réduit et ne paraît pas dépasser 5 %.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill Book C°, New York, 1953, Chap. 14, p. 350.

(2) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, J. *Amer Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.

(*Département de Chimie physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Saint-Germain-en-Laye et Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par micrographie électronique directe et microdiffraction des électrons de la phase ω des alliages de titane.* Note (*) de MM. **Maurice Croutzeilles**, **Paul Mirand** et **Adrien Saulnier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des micrographies électroniques de la phase ω ont été obtenues par la méthode d'observation directe de préparations métalliques amincies électrolytiquement; les diagrammes de microdiffraction des électrons enregistrés à partir de ces mêmes préparations confirment la structure hexagonale de cette phase et ses relations d'orientation avec la solution solide. La forme générale des particules précipitées est celle d'ellipsoïdes allongés suivant les directions $\langle 111 \rangle$ de la solution solide.

La phase ω des alliages de titane est un produit de décomposition de la phase β, variété allotropique cubique centrée, stable à température élevée. Lorsque la phase β est suffisamment stabilisée par la mise en solution d'un élément tel que le chrome, le manganèse, le vanadium, le molybdène, etc., elle peut être amenée par trempe à l'état de structure homogène, métastable à la température ambiante et la décomposition qui donne naissance à la phase ω ne se produit que si l'on procède ensuite à un traitement de revenu. Cependant, dans certaines conditions, la phase ω peut également précipiter pendant la trempe.

La détermination par rayons X de la structure de la phase ω a donné lieu à controverse. On admet, en général, le résultat de Miss Silcock ([1]) qui a proposé une structure hexagonale compacte, de paramètres $a = 4{,}60$ et $c = 2{,}83$ Å, les relations d'orientation de la phase précipitée par rapport à la matrice étant représentées par

$$(11\bar{2}0)_\omega \parallel (110)_\beta \quad \text{et} \quad [0001]_\omega \parallel [111]_\beta.$$

La phase ω est très sensiblement la même pour tous les alliages de titane, quel que soit l'élément d'addition choisi pour stabiliser la phase β. La précipitation de la phase ω entraîne le durcissement et la fragilisation des alliages.

Alliage étudié. — Nos essais ont porté sur un alliage commercial de titane à 15 % de molybdène. Des échantillons de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur ont été prélevés dans une barre filée et traités pendant 30 mn à 850°C, sous vide. Le basculement du four a ensuite fait tomber les échantillons sur une tôle froide placée à l'intérieur de l'enceinte à vide, réalisant ainsi une trempe à vitesse modérée. Les examens micrographiques ont été effectués sur les échantillons trempés ou trempés et revenus pendant 4 h à 400°C.

Micrographie électronique de répliques de carbone. — Les dimensions des particules de phase ω précipitée sont toujours beaucoup trop faibles pour que ces particules puissent être discernées par le microscope métallographique. Les rares micrographies électroniques qui en ont été

publiées [2], [3], ont été obtenues jusqu'à présent par la méthode des répliques; elles ne révèlent qu'une granulation superficielle de la matrice dont on ignore le degré de parenté avec la morphologie vraie du précipité. Aussi avons-nous tout d'abord effectué, à titre comparatif, sur nos échantillons, des répliques de carbone que nous avons examinées dans le microscope électronique.

La phase ω apparaît dans ces conditions, sous forme d'un tissu serré de précipités, orientés par rapport à la solution solide et dont les dimensions individuelles sont d'environ 200 Å. La préparation des échantillons et l'exécution des répliques nécessitent un soin minutieux. Le contraste de l'image est toujours faible.

Micrographie électronique de préparations métalliques amincies. — Il est possible d'obtenir des images beaucoup plus satisfaisantes, en amincissant les échantillons précédents par dissolution électrolytique, selon la technique en usage dans notre laboratoire et en examinant directement dans le microscope électronique les films métalliques dont l'épaisseur finale est de quelques centaines d'angströms.

La phase ω se présente, dans les échantillons trempés, sous la forme d'un ensemble dense de bâtonnets, orientés par rapport à la matrice, dont le grand axe mesure environ 200 Å et le diamètre apparent environ 40 Å. Après le traitement de revenu, l'aspect général n'est que très légèrement modifié, dans le sens d'une meilleure individualisation des particules précipitées (*fig.* 1).

La corrélation par rapport aux images de répliques est bonne mais l'observation directe améliore de manière très sensible la résolution et le contraste.

Microdiffraction électronique. — Un autre avantage appréciable des préparations amincies, réside dans la possibilité d'enregistrer les diagrammes de microdiffraction électronique des plages en examen. Le diagramme de la figure 2 représente, par exemple, une coupe (110) de la phase β, contenant en fait quatre coupes du réseau réciproque de la phase ω : deux coupes $\{01\bar{1}0\}$ ω qui correspondent aux points allongés du diagramme et deux coupes $\{21\bar{3}4\}$ ω qui sont confondues avec la coupe (110) β. De même, la coupe (113) β de la figure 3 contient également deux coupes $\{0\bar{1}11\}$ ω sous forme de points allongés et deux coupes $(2\bar{2}01)$ ω et $(1\bar{1}0\bar{5})$ ω qui sont confondues avec (113) β. Sur ces deux diagrammes, quelques taches très faibles proviennent d'effets de double diffraction entre les différentes familles de précipités.

L'allongement des taches de diffraction est plus marqué dans le cas des échantillons trempés que dans celui des échantillons trempés et revenus. Dans le diagramme de la figure 2, cet allongement peut s'expliquer par des domaines de diffusion dirigés suivant $\langle 110 \rangle$ β; dans le cas de la figure 3, les domaines de diffusion sont apparemment dirigés suivant $\langle 112 \rangle$ β.

MM. MAURICE CROUTZEILLES, PAUL MIRAND et ADRIEN SAULNIER.

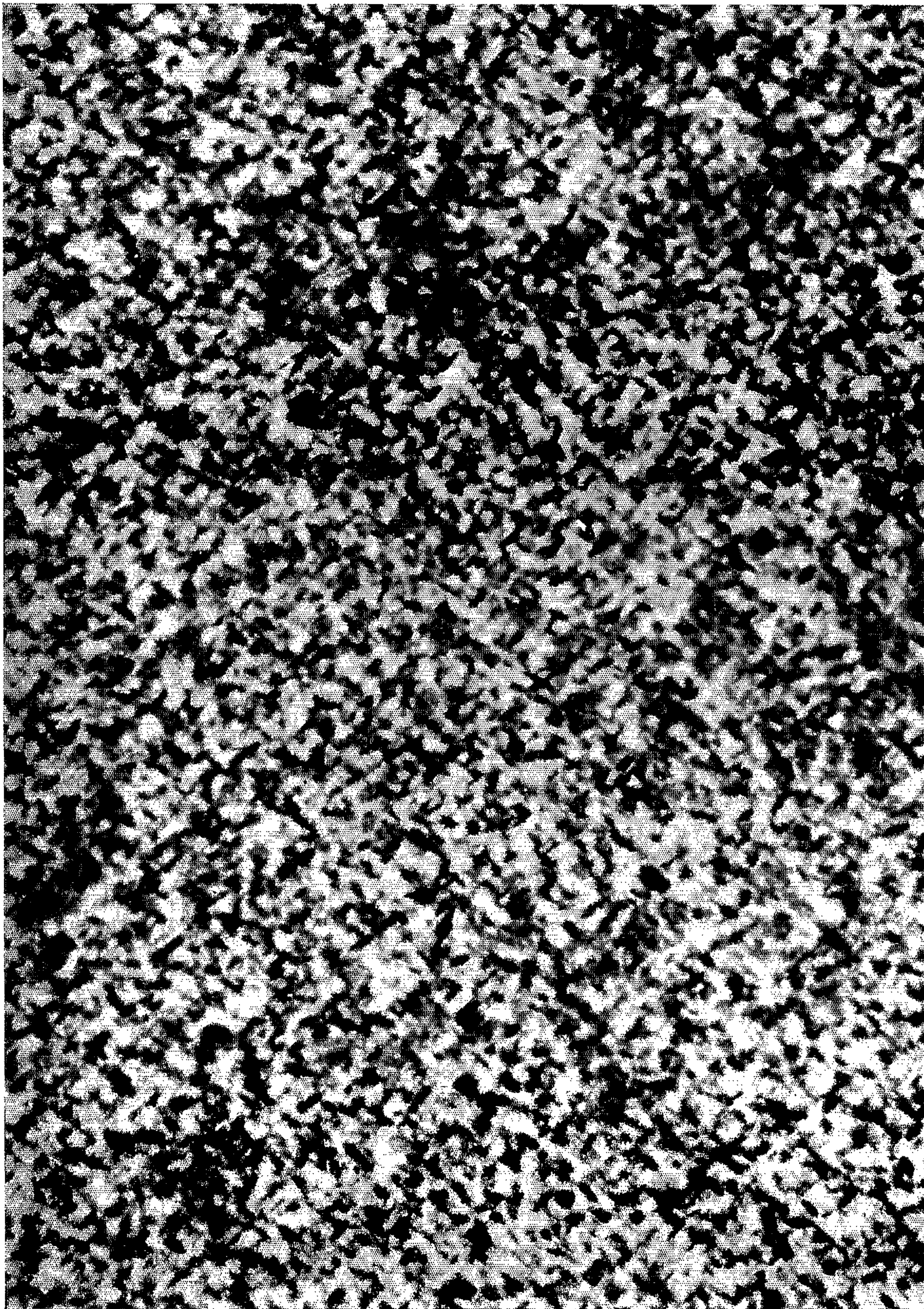


Fig. 1. — Alliage Ti-Mo 15 %. Trempé à 850°C, revenu 4 h à 400°C. Micrographie électronique d'une préparation métallique amincie, parallèle à $(0\bar{4}1)$, mettant en évidence la précipitation de la phase ω, orientée par rapport à la matrice (G × 160 000).

Diagrammes de microdiffraction électronique de l'alliage Ti-Mo 15 %, trempé à 850°C.

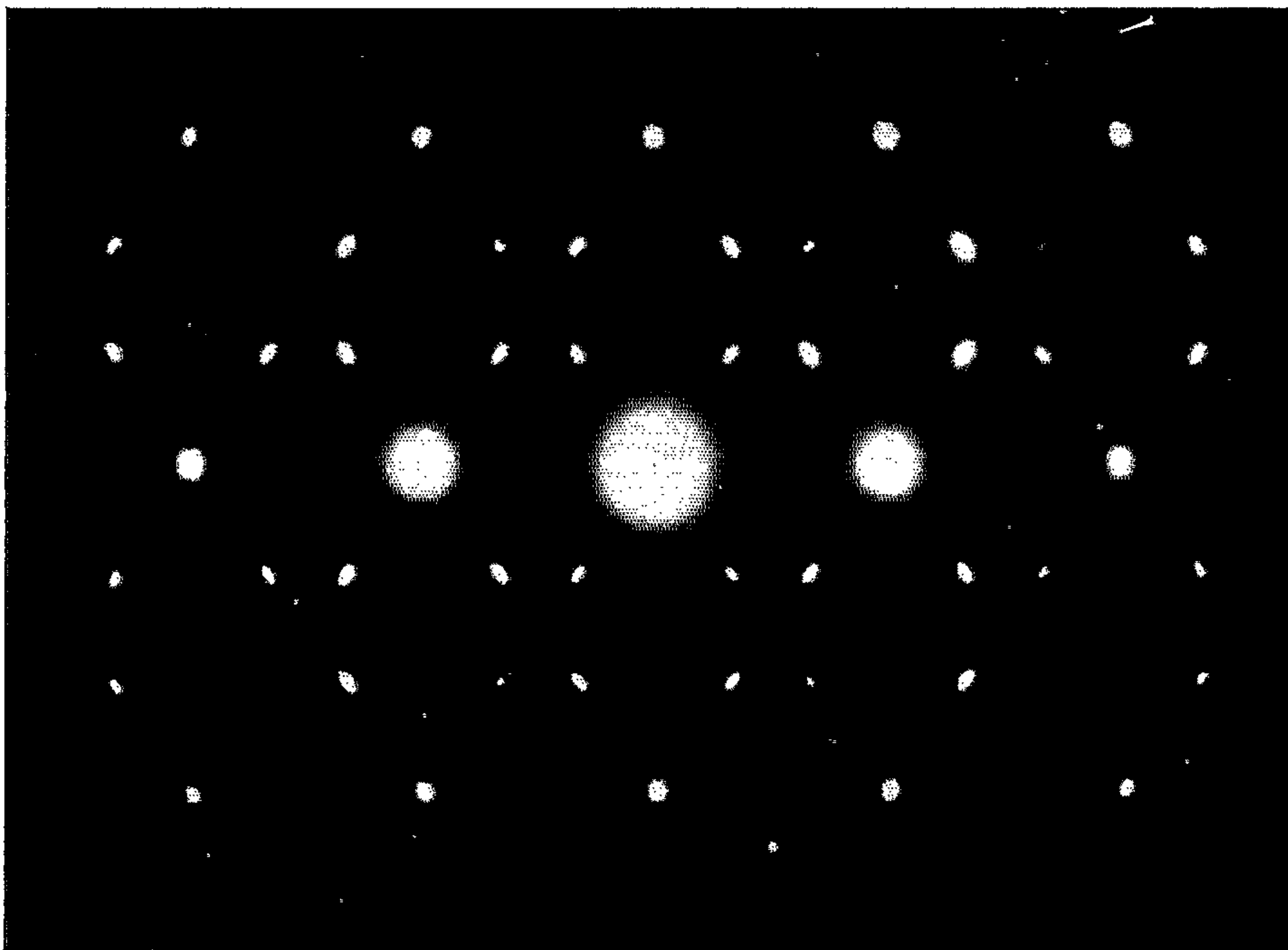


Fig. 2. — Coupe (110) β, à laquelle se superposent deux coupes {01$\bar{1}$0} ω et deux coupes {21$\bar{3}$4} ω.

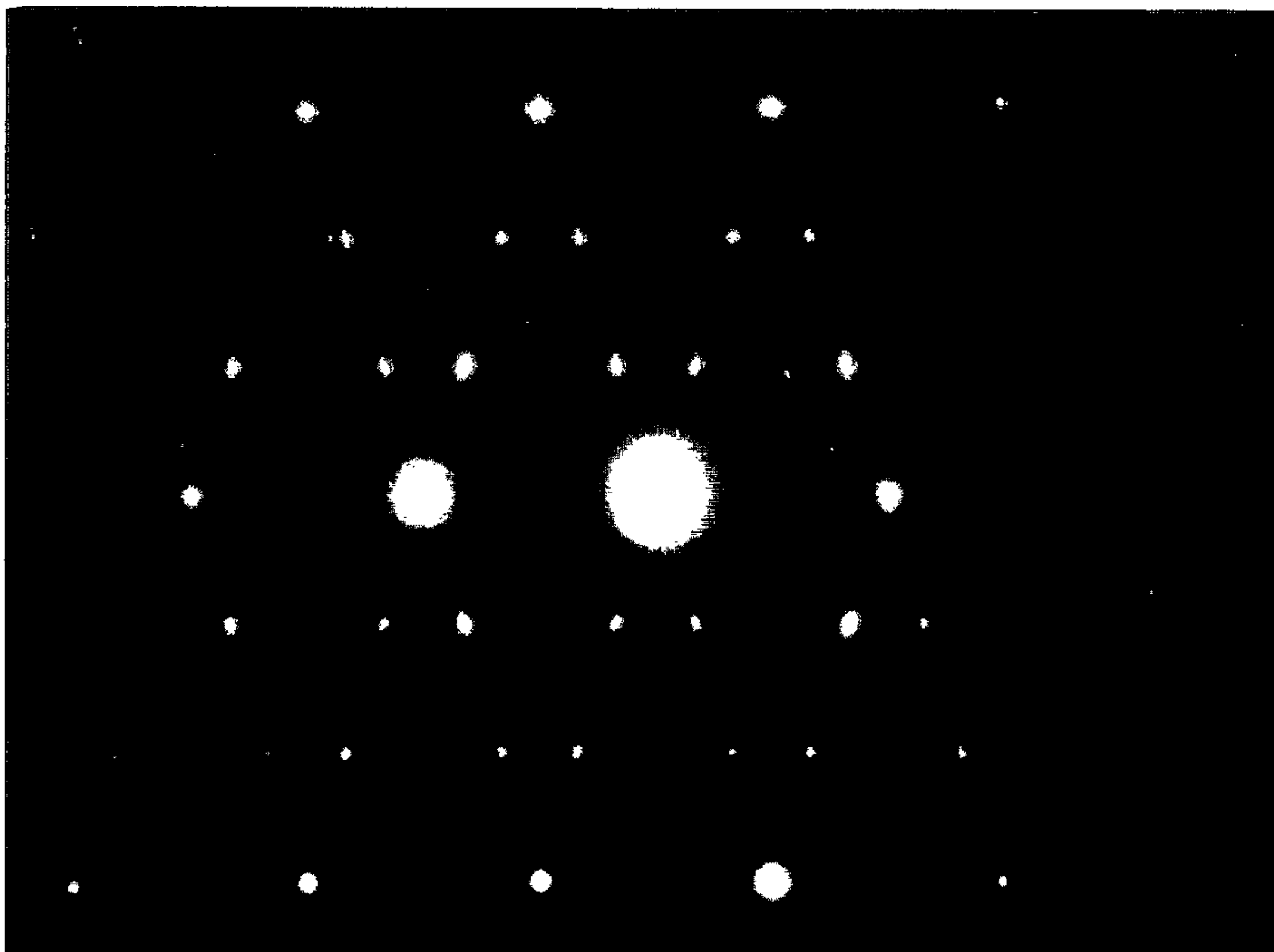


Fig. 3. — Coupe (113) β, à laquelle se superposent deux coupes {0$\bar{1}$11} ω et deux coupes (2$\bar{2}$01) ω et (1$\bar{1}$05) ω.

Après analyse de coupes présentant une grande variété d'orientations, la seule hypothèse qui nous paraisse susceptible de généralisation est celle de l'existence dans le réseau réciproque, de nœuds en forme d'ellipsoïdes, très aplatis dans les plans $\{111\}\beta$.

On peut en conclure que la phase ω, présente dans l'alliage à la suite de la trempe, est constituée non par des plaquettes planes, parallèles aux plans $\{110\}\beta$ selon l'hypothèse de Silcock, mais par des bâtonnets ou des ellipsoïdes allongés dont le grand axe est dirigé suivant les axes $\langle 111 \rangle$ de la matrice. Nos résultats confirment par ailleurs la structure hexagonale de la phase ω et ses relations d'orientation avec la matrice.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. M. SILCOCK, M. H. DAVIES et H. K. HARDY, *Nature*, 175, 1955, p. 731.

(2) A. SAULNIER, *Revue de Métallurgie*, 53, 1956, p. 831.

(3) F. C. HOLDEN et A. P. YOUNG, *Trans. A.I.M.E.*, 212, 1958, p. 287.

(*Centre de Recherches métallurgiques, Compagnie Pechiney, 1, avenue d'Alsace-Lorraine, Chambéry, Savoie.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les textures de laminage et de recristallisation du zirconium.* Note (*) de MM. **Henri Demars** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les textures de déformation du zirconium ont déjà fait l'objet de quelques publications (1) à (4). Cependant il existe, entre ces articles des divergences notables. En particulier, les conclusions présentées par Orssaud (4) sont très différentes de celles des autres études (2), (3).

Or, dans les recherches que nous entreprenons, concernant les propriétés physiques et mécaniques des tôles de zirconium, il était indispensable de connaître les orientations préférentielles provoquées par le laminage. Nous avons donc étudié les textures de déformation et de recristallisation d'un zirconium Kroll (5), très fortement écroui par laminage uni-directionnel, à température ambiante, sans recuit intermédiaire [taux = $[(e_0 - e)/e_0] \times 100 = 98,5\ \%$].

Les textures que nous analysons sont celles développées au cœur du métal : les échantillons soumis à l'examen aux rayons X, prélevés dans la tôle de 10/100e de millimètre d'épaisseur, sont amenés à 4/100e de millimètre par polissage chimique (mélange $NO_3H = 95\ \%$, $HF = 5\ \%$).

Nous avons utilisé la méthode radiocristallographique classique : méthode Debye-Scherrer, par transmission (rayonnement K_α du cuivre). Les anneaux de diffraction $(10\bar{1}0)$, (0002) et $(10\bar{1}1)$, enregistrés sur film plan, correspondent respectivement aux angles de Bragg θ de 16°, 17° 25′ et 18° 16′. Six clichés ont été obtenus avec le faisceau de rayons X perpendiculaire à la direction de laminage verticale, et incliné successivement de 0, 10, 20, 30, 40, et 50° sur la normale au plan de laminage. Une seconde série similaire de clichés a été prise autour de la direction transverse verticale. On en déduit les trois figures de pôles correspondant aux trois plans cristallographiques précités. Des clichés supplémentaires en incidence rasante (angle d'incidence : 70 et 80°) ont été effectués afin d'étudier la zone centrale des figures de pôles (de 20° environ), laissée inexplorée par les diagrammes en transmission. Dans le cas de la texture de recuit, il s'est révélé intéressant de construire, en outre, la figure de pôles $(11\bar{2}0)$ ($\theta = 28°\ 28'$).

A l'état laminé, les pôles du type (0002) (*fig.* 1 *a*) se localisent uniquement le long de la direction transverse, et plus particulièrement dans deux zones à très forte densité, situées à ± 32° du centre de la projection. Le plan de base de l'hexagone est donc parallèle à la direction de laminage et incliné de ± 32° sur le plan de laminage, avec une dispersion cependant très importante sur cet angle d'inclinaison.

La figure de pôles $(10\bar{1}0)$ (*fig.* 1 *b*) montre une forte concentration de ces pôles aux extrémités du diamètre vertical : la direction de laminage est donc parallèle à une direction du type $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Les autres plans de ce type sont distribués autour des positions idéales indiquées sur la figure, avec une dispersion transversale importante qui correspond à celle observée sur l'angle d'inclinaison du plan de base.

A l'état recristallisé, la texture a été étudiée dans le cas d'un métal laminé de 98,5 % et recuit sous vide une heure à 800°C (diamètre moyen des grains : 40 μ).

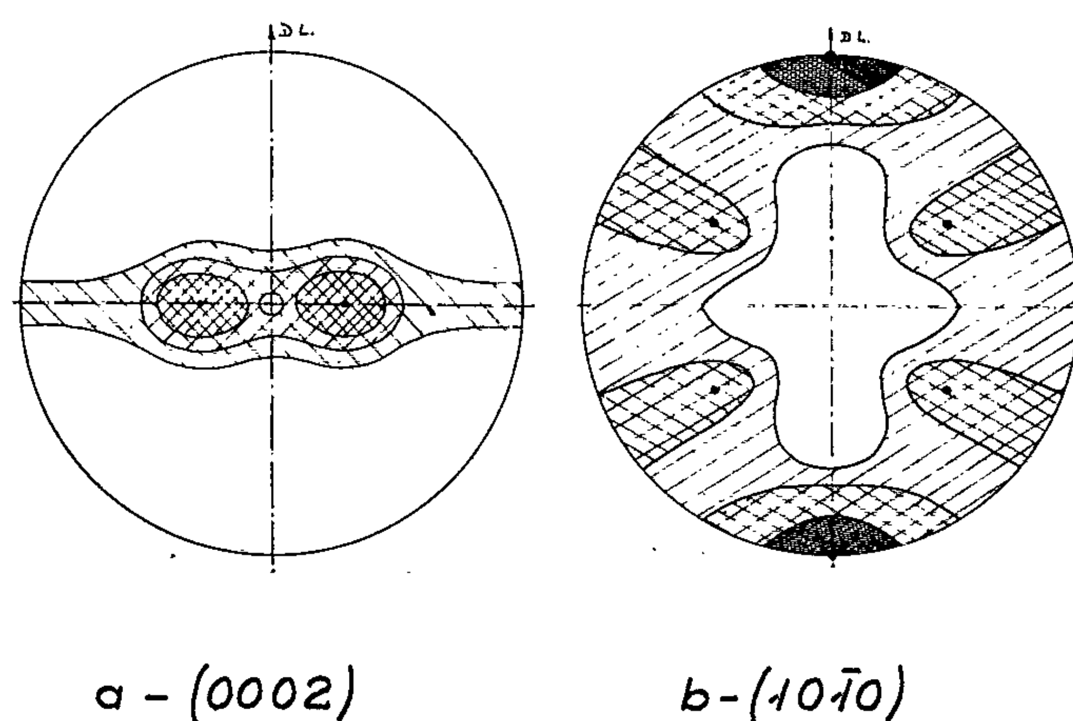


Fig. 1. — Texture de laminage (τ = 98,5 %).

La figure de pôles (0002) (*fig.* 2 *a*) montre que l'orientation du plan de base est la même qu'à l'état laminé, mais l'angle d'inclinaison sur le plan de laminage est beaucoup mieux défini : les pôles du type (0002) sont tous concentrés dans deux zones étroites, situées à ± 32° du centre de la figure avec une dispersion de ± 14°.

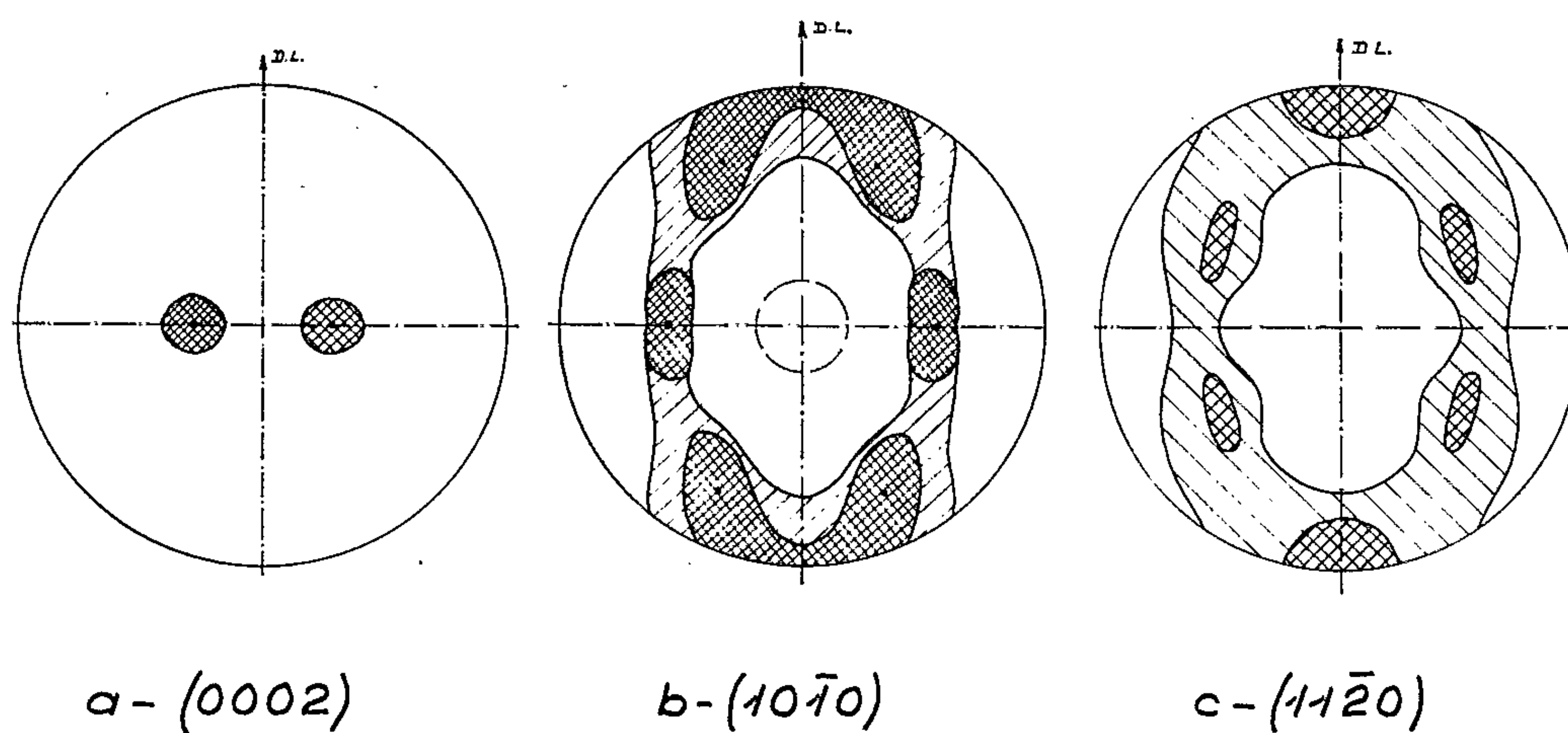


Fig. 2. — Texture de recristallisation (1 h à 800°C).

La figure de pôle $(10\bar{1}0)$ (fig. 2 *b*) à l'état recuit est très différente de celle à l'état laminé et présente une dispersion bien moindre. Ces pôles sont groupés autour de six points situés sur les méridiens $\pm 32^\circ$, traces du plan (0002) sur le plan de projection stéréographique. Ces positions s'interprètent ainsi : la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ est parallèle à la direction de laminage. La figure de pôles $(11\bar{2}0)$ que nous avons construite (*fig.* 2 *c*), explicite ceci très clairement : les pôles $(11\bar{2}0)$ sont en particulier concentrés autour des extrémités du diamètre vertical (dispersion $\pm 14^\circ$).

En conclusion, ces résultats peuvent être schématisés de la manière suivante :

texture de laminage : (0002) à $\pm 32^\circ$ de PL, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ // DL;

texture de recristallisation : (0002) à $\pm 32^\circ$ de PL, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ // DL.

Nos résultats sont donc très proches de ceux présentés dans les références [2], [3].

Enfin, nous ferons remarquer que la texture de recristallisation se déduit, *géométriquement*, de celle de laminage par une rotation de 30° autour de l'axe [0001].

(*) Séance du 27 novembre 1961.

[1] W. G. BURGERS et F. M. JACOBS, *Metallwirtschaft*, 14, 1935, p. 285.

[2] R. K. MC GEARY et B. LUSTMAN, *J. of Metals*, 3, 1951, 995; R. K. MC GEARY et B. LUSTMAN, *J. of Metals*, 5, 1953, p. 284.

[3] J. M. KEELER, W. R. HIBBARD et H. F. DECKER, *J. of Metals*, 5, 1953, p. 932.

[4] J. ORSSAUD, *Thèse Ingénieur-Docteur*, 1958 (Poitiers).

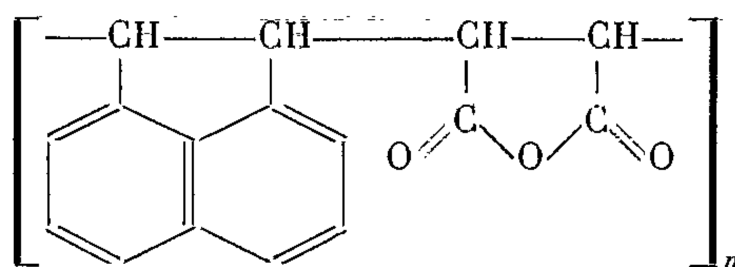
[5] Analyse zirconium (concentration en poids $\times 10^6$) : O = 300; N = 15; H = 5; C = 150; P < 75; Si = 4; B < 0,5; Al = 50; Ca < 25; Cr = 40; Co < 4; Cu = 7; Fe = 120; Mg < 20; Mn = 17; Mo < 10; Ni = 5; Pb = 5; Na < 25; Ti < 20; Va < 10.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la copolymérisation de l'anhydride maléique avec l'acénaphtylène.* Note de MM. **Jean Petit** et **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

Description de la préparation de divers copolymères d'anhydride maléique et d'acénaphtylène. Il est possible d'obtenir un copolymère dans lequel les groupements monomères sont en proportion équimolaire.

Il est connu que l'anhydride maléique, dans les conditions de polymérisation généralement appliquées, ne forme pas de polymères ([1]). Cependant, il donne assez facilement des copolymères avec les carbures d'hydrogène non saturés [([2]) à ([5])]. Au contraire, l'acénaphtylène se polymérise facilement en donnant un polymère linéaire ([6]), ([8]). L'acénaphtylène est utilisé également dans les réactions de copolymérisation comme monomère ([7]), ([8]).

Nous avons cherché à effectuer la copolymérisation de l'anhydride maléique avec l'acénaphtylène en vue d'obtenir le copolymère suivant :



Cette copolymérisation est faite dans le benzène, dans lequel l'acénaphtylène et l'anhydride maléique sont solubles.

Dans la solution benzénique d'anhydride maléique, chauffée au reflux, est introduite, goutte à goutte pendant 5 h, la solution benzénique d'acénaphtylène contenant le peroxyde de benzoyle comme initiateur (0,2 % en poids par rapport à la totalité des monomères). Le chauffage est poursuivi pendant des durées variant entre 7 et 24 h suivant les différents essais. Les copolymères précipités par adjonction d'éther sont ensuite purifiés par dissolutions répétées dans l'acétone et reprécipitations par l'éther.

En partant d'un mélange de monomères en quantités équimoléculaires, nous avons obtenu des copolymères avec prédominance d'acénaphtylène dans la chaîne du polymère. Cette prédominance n'est pas modifiée par prolongation du temps du chauffage. La composition du copolymère se rapproche de la valeur 1 : 1, en partant d'un mélange de monomères dans le rapport molaire suivant : anhydride maléique, 80/acénaphtylène, 20.

Les résultats expérimentaux sont rapportés dans le tableau ci-après.

La viscosité des solutions des copolymères ainsi obtenus augmente suivant l'ordre dans lequel ils sont mentionnés sur le tableau.

Expérience n°	Rapport molaire des monomères dans le mélange réactionnel initial.		Temps de réaction (h).	Conversion (%).	Rapport molaire des constituants dans le copolymère.		Analyse élémentaire				F (°C).	Observations.
							C %		H %			
	AN.	AM.			AN.	AM.	calc.	tr.	calc.	tr.		
1...	50	50	7	15	57	43	79,75	79,88	4,24	4,64	265-271	Poudre, ivoire clair
2...	50	50	9	24	59	41	80,57	80,41	4,29	4,58	250-259	Poudre, ivoire
3...	50	50	24	82	57	43	79,75	79,76	4,24	4,54	265-273	Poudre, ivoire clair
4...	20	80	24	75	51	49	77,22	77,43	4,06	4,46	275-280	Poudre, presque blanche

AN, acénaphtylène; AM, anhydride maléique.

Les copolymères obtenus sont facilement solubles dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, le diméthylformamide, le chloroforme et la pyridine, partiellement solubles et gonflables dans le dioxanne; insolubles dans le benzène, le méthanol, l'éthanol, l'éther et le tétrachlorure de carbone.

(1) W. A. HOLMES-WALKER et K. E. WEALE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2295.

(2) E. I. du Pont de Nemours and C° (Wm. E. Hanford), U. S., 2.378.629 (19 juin 1945).

(3) T. ALFREY et E. LAVIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2044.

(4) C. L. ARCUS, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1189.

(5) S. N. USHAKOV, S. P. MITSENGENDLER et V. A. CHEKHOVSKAYA, *Zhur. Priklad. Khim.*, 24, 1951, p. 485.

(6) K. DZIEWONSKI et Z. LEYKO, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 47, 1914, p. 1684; B. CAMBELL, *J. Chem. Soc.*, 107, p. 1915; K. DZIEWONSKI, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 53, 1920, p. 2190.

(7) F. A. HENGLEIN et H. G. STOLZENBACH, *Makromol. Chem.*, 44-46, 1961, p. 138.

(8) A. V. GOLUBEVA, O. M. NEIMARK, N. F. USMANOVA, K. A. SIVOGRAKOVA, G. L. BEZBORODKO et A. A. MEERZON, *Plasticheskie Massy*, n° 8, 1960, p. 3.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les réactions dans le ternaire zirconium-tungstène-bore; les domaines des phases, comparaison entre les résultats obtenus et les prévisions.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Jacques Helgorsky**, présentée par M. Paul Pascal.

Les réactions, à 1400° sous vide, entre les trois corps simples Zr-W-B, pris en mélanges pastillés sous pression, nous ont fourni sept phases cristallines. Six de ces phases sont binaires : un borure de zirconium ZrB_2, quatre borures de tungstène W_2B-WB-W_2B_5-WB_4, un binaire zirconium-tungstène ZrW_2, et une phase X qui est peut être ternaire. Les domaines de coexistence des diverses phases sont déterminés; le produit obtenu est toujours un mélange, de trois corps au moins — dont bore en excès — et de cinq au plus. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions déduites de la thermodynamique.

Les mélanges des trois corps simples zirconium, tungstène et bore, pulvérulents, ont été broyés sur agate, puis pastillés sous 20 t/cm^2 et chauffés à 1400°, pendant 2 h en général, sous 10^{-3} mm Hg.

Nous avons obtenu à partir de ces mélanges, dont la composition varie avec l'expérience de manière à couvrir pratiquement l'ensemble du ternaire, sept combinaisons, toutes cristallisées. Six de ces phases sont binaires : ZrB_2, W_2B, WB, W_2B_5, WB_4, ZrB_2; la septième, non déterminée, est peut-être ternaire : phase X.

Toutes ces phases sont identifiées par spectre de Debye-Scherrer, par analyse chimique, et par réactions différentielles.

Chacun des trois corps simples mis en jeu peut se retrouver libre après l'expérience, en proportion plus ou moins grande suivant les cas, si la composition initiale est convenable. C'est généralement le tungstène, qui réagit le plus difficilement.

Les produits obtenus sont toujours des mélanges, de trois corps — au moins — et de cinq — au plus.

D'après la nature et le nombre de ces corps, on peut distinguer huit espèces de ces produits. Le triangle de référence (*figure*) est partagé en domaines qui correspondent respectivement à ces huit espèces; ces domaines marquent la coexistence des phases suivantes :

Domaine A :	ZrB_2—B—WB_4	
» B :	ZrB_2—B—WB_4—W_2B_5	
» C :	ZrB_2	—W_2B_5—WB—W
» D :	ZrB_2	—WB—W—W_2B
» E :	ZrB_2	—WB—W—W_2B—ZrW_2
» F :	ZrB_2	—W—W_2B—ZrW_2—X
» G :	ZrB_2	—W ou Zr—ZrW_2—X
» H :	ZrB_2	—W—W_2B

Les produits obtenus dans les domaines E et F sont les plus complexes, puisque cinq phases cristallines y figurent. Le borure de zirconium ZrB_2

est toujours présent après réaction des mélanges Zr-W-B; il figure donc dans la totalité du triangle.

Ce travail a comporté une quarantaine d'expériences. La plupart des expériences sont réparties en séries, représentées par des segments tels que I, II et III qui correspondent respectivement aux mélanges $Zr + 2W + nB$, $Zr + W + nB$ et $W + 2B + xZr$; n prend les valeurs indiquées sur les segments I et II.

Aucune solution solide n'a été rencontrée dans ce travail. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque les divers composés binaires obtenus ne présentent pas d'isotypie et que les éléments considérés sont relativement dissemblables pour leurs caractères qui permettent la syncristallisation.

Par ailleurs — sous réserve de la phase X — la formation d'un composé ternaire est exclue dans nos conditions de travail.

Certains équilibres ne sont pas atteints, car la vitesse de réaction reste encore très faible à 1400°.

Voici une interprétation du mécanisme des réactions, d'après des considérations de thermodynamique et de cinétique.

Les réactions les plus faciles, en principe, sont celles dont l'énergie libre standard est la plus négative. La variation d'entropie est faible dans une réaction mettant en jeu uniquement des solides; la variation d'enthalpie d'une réaction exprime donc son affinité chimique.

On peut localiser sensiblement les enthalpies de formation des cinq borures obtenus en utilisant une méthode indirecte : étude de la stabilité des corps considérés en présence d'un agent convenablement choisi, carbone et azote par exemple. La réaction avec le carbone donne une limite supérieure de l'enthalpie de formation du composé, et la réaction avec l'azote donne une limite inférieure. Une telle méthode a été utilisée pour divers

composés, dont ZrB_2, W_2B et WB (Brewer et Haraldsen) ([1]). On obtient ainsi :

pour W_2B :	$-21 > H > -26$	kcal/mole;
» WB :	$-13 > H > -18$	»
» W_2B_5 :	$-36 > H > -46$	»
» WB_4 :	$-23 > H > -28$	»
» ZrB_2 :	$H < -51$	»

Le borure de zirconium a donc une enthalpie de formation très inférieure à celle de chacun des borures de tungstène. Par suite, le zirconium doit être boruré par chacun des borures W_2B, WB, W_2B_5, WB_4, avec formation de ZrB_2. De plus, ZrB_2 est stable en présence de tungstène; la réaction qui formerait un borure de tungstène a, en effet, une variation d'énergie libre positive.

La vitesse de réaction joue, par ailleurs, un rôle déterminant quant aux possibilités réelles. Une étude dans les systèmes binaires nous a montré que, à 1400° :

— la réaction $Zr + 2B \rightarrow ZrB_2$ est complète en 30 mn au moins et 1 h au plus;

— les réactions $W + B \rightarrow WB$ et $2W + 5B \rightarrow W_2B_5$ sont complètes en 1 h;

— les réactions $2W + B \rightarrow W_2B$ et $Zr + 2W \rightarrow ZrW_2$ sont incomplètes après 5 h; cela résulte de la difficulté de la diffusion, à la température choisie, du tungstène, du bore, ou du zirconium, à travers la couche de produit formé.

Ainsi donc, le borure ZrB_2 se forme le plus facilement et le plus rapidement, de tous les composés rencontrés ici. Cela explique qu'il soit présent dans la totalité du triangle; de là vient aussi la convergence des diverses lignes qui limitent les domaines de coexistence des diverses phases rencontrées, vers le point figuratif du borure ZrB_2.

Dans un mélange quelconque des trois corps simples zirconium-tungstène-bore, la réaction la plus facile est celle qui forme le borure de zirconium ZrB_2. Les corps simples restant après formation de ce corps réagissent ensuite pour donner, dans l'ensemble, six autres composés. Le mélange obtenu finalement a une composition variable — nature des produits comprise — suivant les proportions des corps simples mis en jeu.

Le borure de tungstène WB_4 est nouveau ([2]).

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) L. Brewer et H. Haraldsen, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 1959, p. 399.

([2]) A. Chrétien et J. Helgorsky, *Comptes rendus*, 252, 1961, 742.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réactivité des carbones prégraphitiques. Carboxyréactivité des cokes de brai.* Note (*) de MM. **Éric Barrillon** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié, par thermogravimétrie, la cinétique d'oxydation par l'anhydride carbonique de différents cokes de brai, préparés à diverses températures et suivant des lois de chauffe différentes. On a suivi simultanément l'évolution de la texture de l'échantillon. Bien que leurs surfaces soient relativement faibles et comparables à celles des graphites, ces cokes présentent des réactivités beaucoup plus considérables, intermédiaires entre celles des cokes métallurgiques et celles des cokes de sucre.

A côté des cokes métallurgiques, déjà examinés quant à leur carboxy- et à leur hydroréactivité (¹), nous avons abordé l'examen d'autres variétés de carbones prégraphitiques contenant beaucoup moins de constituants minéraux : cokes de sucre (²), cokes de pétrole, cokes de brai.

Nous indiquons ici les résultats concernant la carboxyréactivité des cokes de brai.

Une vingtaine d'échantillons de cokes ont été préparés par pyrogénation de brais selon des lois de chauffe bien déterminées, à des températures comprises entre 950 et 1 300°C; ils donnent par combustion moins de 1 % de cendres.

Nous avons procédé à des essais de gazéification, par l'anhydride carbonique, à la thermobalance, suivant une méthode déjà décrite et dans des conditions opératoires analogues (³), de façon à connaître les variations de la vitesse de gazéification (perte de poids en milligrammes par minute) en fonction du degré d'usure de l'échantillon. On a suivi d'autre part les variations de texture des échantillons au cours de leur combustion en mesurant leurs surfaces B. E. T., par adsorption d'azote ou d'argon à — 195°C, et en déterminant leurs spectres poreux, d'une part à partir des courbes de désorption, d'autre part, à l'aide d'un porosimètre à mercure.

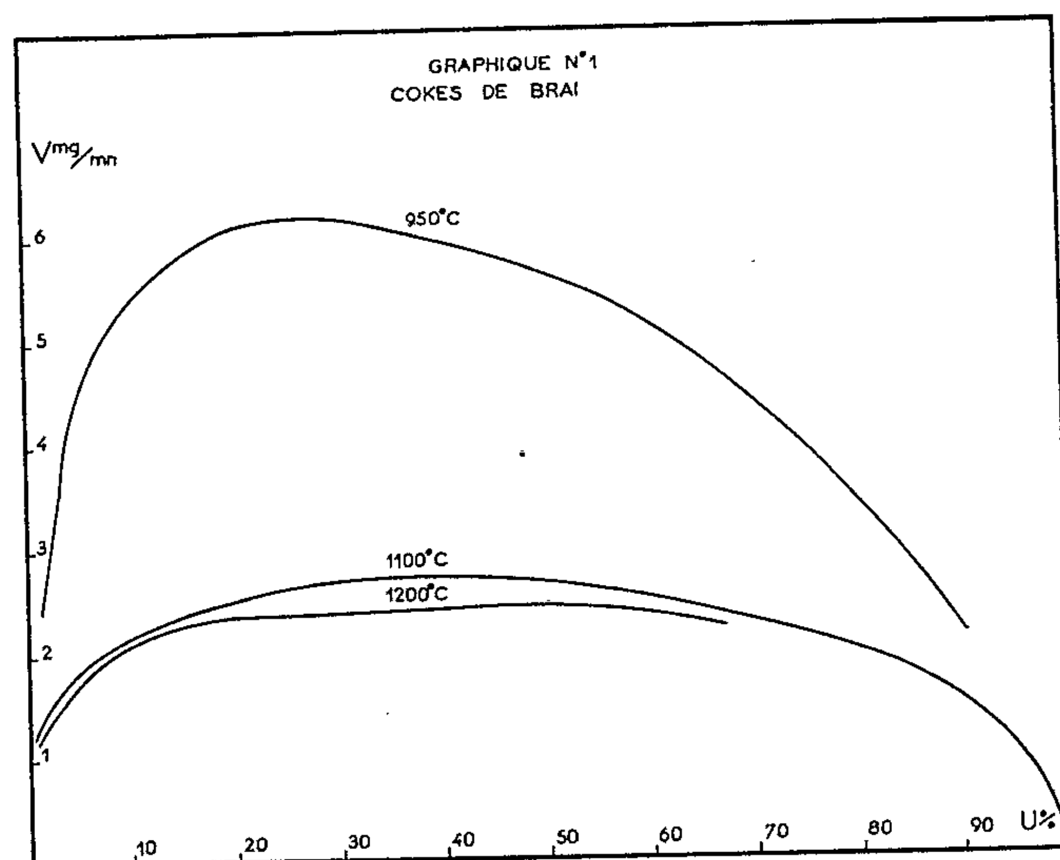
Alors que les vitesses spécifiques de gazéification rapportées à l'unité de masse présente, croissent constamment en fonction de l'usure, pour les divers cokes de brai, les vitesses de gazéification des cokes préparés à 950°C changent avec le degré d'usure de l'échantillon, mais cette variation est de plus en plus faible quand la température de préparation augmente; il en résulte que les cokes de brai préparés à une température minimale de 1 200°C sont caractérisés par une vitesse de gazéification quasiment indépendante du degré d'avancement de la réaction au-delà de 10 à 20 % d'usure. Jusqu'à ce palier, la vitesse de gazéification croît dans tous les cas (graphique 1).

La réactivité d'un coke de brai décroît généralement quand sa température de préparation augmente.

Pour une même température de préparation, différents cokes de brai peuvent présenter des vitesses de gazéification très différentes, puisqu'elles peuvent varier dans le rapport de 1 à 3.

Nous avons déterminé les énergies d'activation de trois séries de cokes de brai dont les échantillons avaient été préparés à deux températures différentes. Pour ces six cokes de brai, l'énergie d'activation diminue au fur et à mesure de l'usure de l'échantillon, notamment en fin de gazéification. On peut attribuer cette décroissance à l'accumulation des impuretés à la surface de l'échantillon.

Les valeurs moyennes de ces énergies d'activation (mesurées entre 10 et 50 % d'usure) se situent entre 40 et 70 kcal/mole.



Les isothermes d'adsorption à l'azote ou à l'argon sont du type sigmoïde avec très rapide augmentation du volume absorbé aux basses pressions; les bouclés d'hystérésis sont largement étalées.

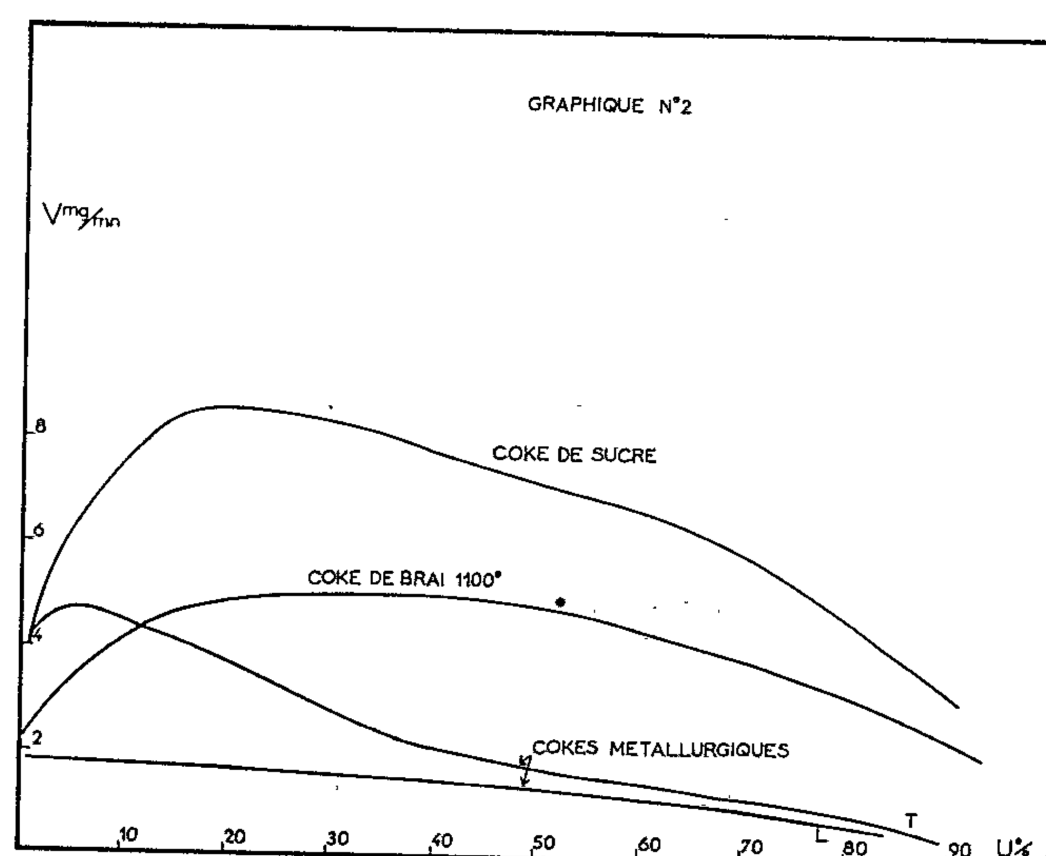
Les cokes de brai sont caractérisés par des surfaces B. E. T. initiales d'autant plus faibles que la température de cokéfaction augmente : 0,6-0,8 m^2/g à 950°C, 0,4-0,5 m^2/g à 1 100°C, 0,2-0,3 m^2/g à 1 200°C.

Leur microporosité est faible et le spectre macroporeux déterminé au porosimètre à mercure est largement étalé entre 1-2 μ et 0,015 μ; la majorité des pores se situent entre 1 et 0,1 μ.

La gazéification par l'anhydride carbonique entraîne une augmentation de la surface B. E. T. qui se manifeste dès le début de la gazéification; elle correspond à l'ouverture d'une certaine porosité fermée ainsi qu'à l'élargissement des micropores, ceux-ci devenant plus accessibles au gaz employé pour les mesures de surface. Les valeurs maximales des surfaces ouvertes ainsi au cours de la gazéification n'atteignent que rarement le triple de la valeur initiale.

La comparaison des vitesses de réaction et des surfaces au cours de la gazéification ne fait apparaître aucune corrélation précise entre les variations de ces deux grandeurs.

Les cokes de brai, qui ont une surface B. E. T. du même ordre de grandeur que le graphite (quelques mètres carrés par gramme), présentent des vitesses de gazéification comprises entre celles des cokes métallurgiques dont les surfaces B. E. T. sont de l'ordre de 10 à 200 m^2/g, d'une part, et celles des cokes de sucre dont les surfaces B. E. T. atteignent 2 000 m^2/g, d'autre part (graphique 2).



En résumé, la corrélation assez bonne entre la surface B. E. T. et la vitesse de gazéification constatée dans le cas des cokes métallurgiques n'est donc pas générale, puisque aucune relation de cet ordre n'apparaît avec les divers cokes de brai.

La nature du carbone prégraphitique constituant le coke, joue donc vraisemblablement un rôle essentiel puisque les cokes de brai caractérisés par de faibles surfaces sont beaucoup plus réactifs que les cokes métallurgiques et assez voisins des cokes de sucre dont l'aire est 1 000 fois plus grande.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) M. Bastick, J. Bastick, M. Moutach et H. Guérin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2524; M. Bastick, M. Moutach et H. Guérin, *Ibid.*, 243, 1956, p. 1764.

(2) J. M. Perrot, M. Bastick, H. Guérin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 351.

(3) M. Bastick, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 538-543; M. Bastick, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 916-922.

(*Laboratoire de chimie M. P. C.,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les différentes variétés de phosphate de fer* $FePO_4$, *hydraté et anhydre.* Note (*) de MM. **Pierre Rémy** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation des deux variétés de $FePO_4$, $2H_2O$: strengite et métastrengite, étude de leur déshydratation. Mise en évidence de variétés nouvelles de $FePO_4$; étude de leur réhydratation. Comparaison des résultats avec ceux obtenus antérieurement pour $AlPO_4$, $2H_2O$.

L'étude des phosphates d'aluminium, de fer et de chrome trivalents entreprise en collaboration avec d'Yvoire [1], a été poursuivie; la présente Note est relative au phosphate de fer $FePO_4$, $2H_2O$ qui existe à l'état naturel sous deux formes : strengite, orthorhombique et métastrengite, monoclinique.

Différents auteurs ont préparé ce composé dont le domaine d'existence a été précisé par Jameson et Salmon [2] au cours de leur étude du système P_2O_5-Fe_2O_3-H_2O. La réaction de H_3PO_4 sur Fe_2Cl_6 utilisée par de Schulten [3] a été reprise récemment par Kleber et Weiner [4]; en opérant à l'autoclave, ils ont pu reproduire la strengite dont ils ont ensuite établi la structure.

Préparations. — Dans nos essais, le produit de départ est le phosphate monoferrique $Fe\,(H_2PO_4)_3$,

$$R = \frac{P_2O_5}{Fe_2O_3} = 3. \qquad (1)$$

Les suspensions aqueuses de ce sel donnent par hydrolyse prolongée (à 100° dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant) et suivant leur concentration initiale C_0 (comptée en sel anhydre) :

— de la strengite si $C_0 < 1$ g/l;

— de la métastrengite si $C_0 > 85$ g/l;

— des mélanges des deux formes si $1 < C_0 < 85$ g/l.

La strengite (S) obtenue sous forme de cristaux oblongs de dimensions comprises entre 5 et 10 μ, a un diagramme X très voisin de celui de la strengite naturelle.

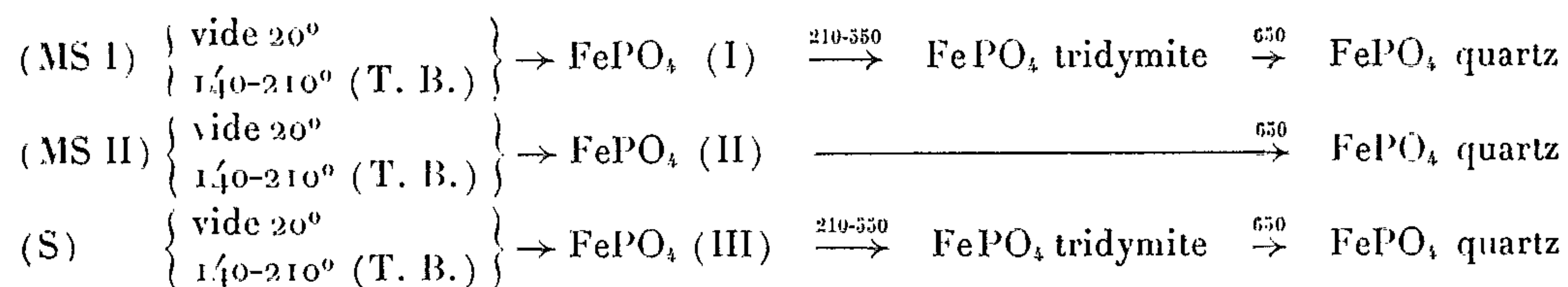
La métastrengite (MS I) recueillie après séchage à la température ambiante a une hydratation variable : 2,3 à 2,5 H_2O par $FePO_4$. Lors d'un chauffage à la thermobalance (150°/h) la courbe enregistrée indique un départ d'eau de 40° jusqu'à 140°, température où apparaît un changement de pente et où la composition est à peu près celle du dihydrate.

Cette première variété (MS I) se présente sous forme de sphérules de 5 à 10 μ de diamètre composées de lamelles à extinction droite et à allongement négatif; le diagramme X présente des analogies avec celui de la métastrengite naturelle.

Par contre, nous préparons le dihydrate (MS II) en évaporant des mélanges $H_3PO_4 + Fe(NO_3)_3$, tels que $R \neq 3$, additionnés de HNO_3; le diagramme X est identique à celui de la métastrengite naturelle.

Divers traitements thermiques n'ont pas permis de réaliser la transformation : (MS I) → (MS II) mais des produits dont les diagrammes X sont intermédiaires entre ceux des deux formes ont été préparés, en particulier, en chauffant à 100° des mélanges $H_3PO_4 + Fe_2Cl_6$ tels que $R < 3$. Dans le cas de la métavariscite (MV), $AlPO_4$, $2H_2O$, obtenue également sous deux formes (I) et (II) par d'Yvoire ([5]), une amélioration progressive de la cristallisation (en prolongeant la durée de l'hydrolyse de solutions de $Al(OH)_3$ dans H_3PO_4) est observée correspondant à la transformation : (MV I) → (MV II).

Déshydratations. — Elles ont été effectuées, soit à 20°C sous vide en présence de P_2O_5, soit par chauffage (à 150°/h) à la thermobalance (T. B.); la déshydratation est presque totale à 210°, elle n'est complète qu'à 500°. Les résultats sont résumés dans le schéma ci-dessous :



Les trois hydrates donnent chacun une variété nouvelle de $FePO_4$ caractérisée par son diagramme X. Dans le cas de $FePO_4$ (I) les raies sont peu nombreuses et floues; la cristallisation évolue par chauffage et à 550° le produit a un diagramme X caractéristique d'une structure $FePO_4$ tridymite, identifiée par comparaison avec la structure $AlPO_4$ tridymite, connue; enfin à 650° apparaît la structure $FePO_4$ quartz, déjà observée. La variété $FePO_4$ tridymite n'a jamais été signalée, à notre connaissance, parmi l'ensemble des composés isotypes de la silice ($SiSiO_4$).

Réhydratations. — Elles ont été réalisées à 20° dans l'air humide :

— $FePO_4$ (I) reprend du poids (jusqu'à 1,6 H_2O par $FePO_4$) mais sans modifications de structure cristalline; l'eau fixée est éliminée facilement;

— $FePO_4$ (II) préparé à 20° ou à 210° n'est pratiquement pas réhydratable; il en est de même pour $AlPO_4$ (A) pur provenant de (MV II);

— au contraire $FePO_4$ (III) donne la strengite dont l'eau doit par suite être considérée comme zéolithique; la réhydratation est d'autant plus rapide que $FePO_4$ (III) a été obtenu sous un vide plus poussé. Les courbes enregistrées à la thermobalance sont identiques pour les strengites initiales et celles provenant de réhydratations.

Il y a donc une différence nette avec $AlPO_4$ (B) provenant de la déshydratation de la variscite (V). La réhydratation de cette variété (B) s'arrête à un monohydrate $AlPO_4H_2O$; seuls des mélanges : (V) + (B), résultant de

déshydratations incomplètes, sont susceptibles de redonner le dihydrate initial.

Avec les mélanges $FePO_4$ (III) + $FePO_4$ tridymite, le retour à la strengite se fait d'autant plus difficilement qu'ils ont été obtenus à plus haute température; les raies des deux constituants disparaissent progressivement sur les diagrammes des produits en cours de réhydratations, cependant que les raies de la strengite sont de plus en plus visibles.

Des essais effectués sur $FePO_4$ tridymite (obtenu à 550°) n'ont pas permis de revenir à la strengite; de légères modifications sur le diagramme X sont seulement observées.

D'après la structure de la strengite [4] la disposition des molécules d'eau est telle qu'elles doivent pouvoir se déplacer avec une certaine facilité dans des sortes de couloirs à l'intérieur du cristal. Ainsi s'expliquerait le caractère totalement ou partiellement zéolithique de l'eau, respectivement dans la strengite et dans la variscite.

Les distances réticulaires de deux variétés de phosphates de fer anhydre sont données ci-après en angströms :

$FePo_4$ (III) : 5, 47 fff; 5 29 FF; 4,60 F; 4,36 F; 4,22 F; 4,14 F; 3,82 fff; 3,73 mF; 3,65 FFF; 3,33 f; 3,17 m;

$FePO_4$ tridymite : 4,38 FFF; 4,21 FF; 3,89 FF; 3,77 fff; 3,56 fff; 3,31 mF; 3,23 f; 3,16 f; 3,08 m; 3,04 m : 2,61 m; 2,53 mF; 2,43 m; 2,36 mF; 2,17 f; 2,12 mf;

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) F. D'YVOIRE, *Thèse*, Paris, 1961; A. BOULLÉ et F. D'YVOIRE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 531; P. RÉMY et F. D'YVOIRE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2213.

(2) R. F. JAMESON et J. E. SALMON, *J. Chem. Soc.* (London), 1954, p. 28-34.

(3) A. DE SCHULTEN, *Comptes rendus*, 98, 1884, p. 1583.

(4) W. KLÉBER et K. L. WEINER, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 90, 1958, p. 253-284.

(5) F. D'YVOIRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 414.

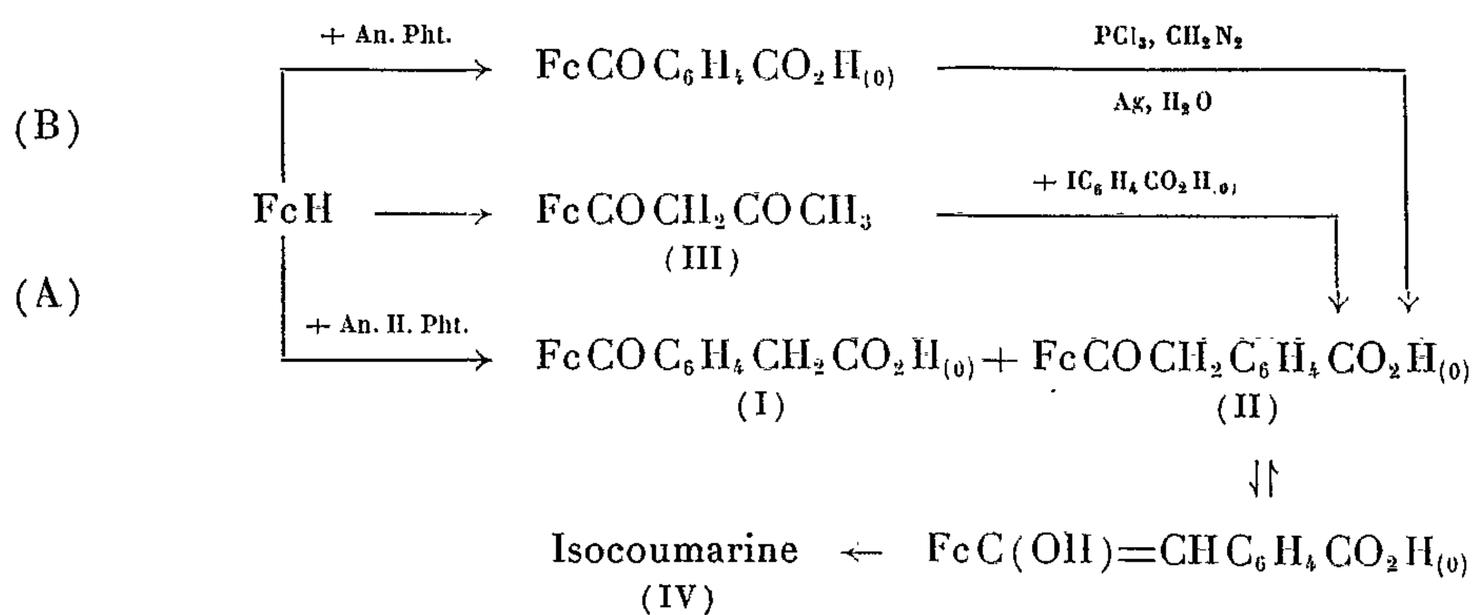
(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'anhydride homophtalique sur le ferrocène.* Note (*) de M. **Jacques Boichard**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du ferrocène sur l'anhydride homophtalique donne deux acides : $FcCOC_6H_4CH_2CO_2H_{(o)}$ [1] F 171-172° et $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$ F 175-176°. La synthèse de F 175-176° a été réalisée par action de l'acide *o*-iodobenzoïque sur la ferrocénoylacétone.

Pour tenter de synthétiser des ferrocobenzosubérones, nous avons étudié, dans une précédente Note [2], l'action de l'anhydride homophtalique sur le ferrocène. Cette réaction nous avait conduits à deux acides-cétones isomères, F 171-172° et F 175-176°, pour lesquels nous avions proposé respectivement les structures $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$ et $FcCOC_6H_4CH_2CO_2H_{(o)}$. Cette hypothèse s'appuyait sur la synthèse directe de l'un de ces acides, F 175-176°, par la méthode d'Arndt-Eistert au départ de $FcCOC_6H_4CO_2H_{(o)}$. Il nous est apparu que cette détermination de structure soulevait de graves critiques. Notre raisonnement supposait, en effet, que la réaction du diazométhane sur le composé obtenu dans l'action de PCl_3 sur $FcCOC_6H_4CO_2H_{(o)}$ conduisait normalement à la diazocétone $FcCOC_6H_4COCHN_{2(o)}$, sans allongement de chaîne au niveau de la fonction cétone. Cette hypothèse était, *a priori*, conforme à certaines données de la littérature : Bachmann et Sheehan [3] signalent, en effet, que le chlorure de l'acide fluorénone-carboxylique-4 réagit sélectivement au niveau du carbonyle acide selon Arndt-Eistert bien que la fluorénone elle-même subisse un agrandissement de cycle par le diazométhane. La généralité de cette sélectivité n'a pas été démontrée et, d'autre part, nous avons indiqué [2] que le dérivé obtenu dans l'action de PCl_3 sur $FcCOC_6H_4CO_2H_{(o)}$ répond à la formule brute $C_{18}H_{13}O_3PCl_2Fe$. Ce dernier composé peut correspondre à un anhydride mixte [2], mais sa structure reste hypothétique et il en va de même pour les composés qui en dérivent.

Nous avons alors recherché une synthèse directe non équivoque de l'acide $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$ (II). La méthode utilisée s'inspire de celle signalée par Horeau et Jacques [4] dans un cas analogue. Elle utilise au départ la ferrocénoylacétone (III) obtenue par action de l'acétylferrocène sur l'acétate d'éthyle en présence de méthylate de sodium [5]. La condensation de (III) sur l'acide *o*-bromobenzoïque a échoué entre nos mains, mais, par contre, l'action de l'acide *o*-iodobenzoïque conduit à un dérivé F 176°, identique à l'un des acides obtenus selon (A) (point de fusion du mélange inchangé et spectres dans l'infrarouge identiques). Cet acide ne peut être que $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$. Il faut donc admettre que la voie (B), que nous avions signalée antérieurement, conduit au même acide.



Cette dernière structure est d'ailleurs plus conforme aux propriétés respectives des acides (I) et (II). L'acide (II) donne, en effet, facilement, par déshydratation, un composé ($C_{19}H_{14}O_2Fe$) qui présente les propriétés d'une isocoumarine ([6]) et qui ne peut être une ferrocobenzocycloheptadione ainsi que nous l'avions supposé primitivement ([2]). Cette α-ferrocényl isocoumarine ($C_{19}H_{14}O_2Fe$) (IV) présente deux points de fusion F 132° et F 140-141° et résulte d'une cyclisation de la forme énolique de (II). Les données spectrales confirment d'ailleurs ces différentes structures.

En résumé, le composé F 171-172° correspond à l'acide *o*-ferrocénoylphénylacétique (I) ($C_{19}H_{16}O_3Fe$) aiguilles rouge grenat; il peut être réduit par la méthode de Clemmensen en acide *o*-ferrocénylméthylphénylacétique ($C_{19}H_{18}O_2Fe$) F 112-114°. Le composé F 175-176° correspond à l'acide α-ferrocénoyl *o*-toluique (II) ($C_{19}H_{16}O_3Fe$) aiguilles orange [ester méthylique ($C_{20}H_{18}O_3Fe$) F 116°]; (II) a également été réduit en acide ferrocénylméthyl *o*-toluique ($C_{19}H_{18}O_2Fe$) F 138°.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) Fc = $C_5H_5FeC_5H_4$—.

([2]) J. Boichard et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1337.

([3]) W. E. Bachmann et J. Sheehan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2687.

([4]) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 53.

([5]) V. Weinmayr, *Naturwissenschaften*, 45, 1958, p. 311.

([6]) M. Jacques nous a signalé la facilité de formation des isocoumarines à partir d'acides tels que (II).

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'une alcoyl-4 Δ_2 thiazoline optiquement active.* Note (*) de MM. **Jean Roggero** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de nos travaux sur le cycle thiazolinique nous avons entrepris la synthèse d'une alcoyl-4 Δ_2 thiazoline optiquement active. Nous avons choisi l'éthyl-4 parce qu'elle est préparable à partir de l'amino-2 butanol-1 commercial ([1]).

Il était donc nécessaire de procéder à la résolution de cet aminoalcool; nous l'avons réalisée à l'aide de son L (+)-tartrate acide.

89 g (1 mole) d'amino-2 butanol-1 et 150 g (1 mole) d'acide L-tartrique sont dissous dans 1 l d'alcool et le mélange porté à l'ébullition jusqu'à dissolution totale. Après 48 h de repos à température ambiante on essore les cristaux de tartrate qui sont recristallisés une première fois dans 5 l d'alcool. La rotation spécifique du produit obtenu (solution aqueuse à 5 % et à 22° C) est de + 11°,5 à + 11°,9. Une seconde recristallisation dans 2 l d'alcool abaisse cette valeur à + 10°,5. Ce nombre ne peut plus être modifié par de nouvelles cristallisations. L'observation microscopique des cristaux permet de suivre très facilement cette purification. On obtient ainsi environ 100 g de L (+)-tartrate de (—)-amino-2 butanol-1.

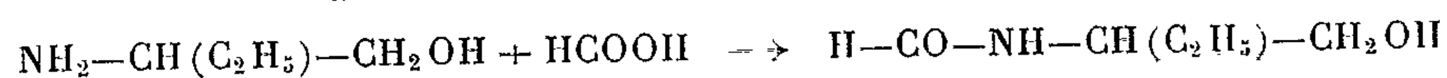
La méthode indiquée par Barrow et Ferguson ([2]) pour récupérer le tartrate de la forme dextrogyre de l'aminoalcool (dans le cas du valinol) donne un rendement très faible en produit encore impur, $[\alpha]_D^{21}$ + 25°,2.

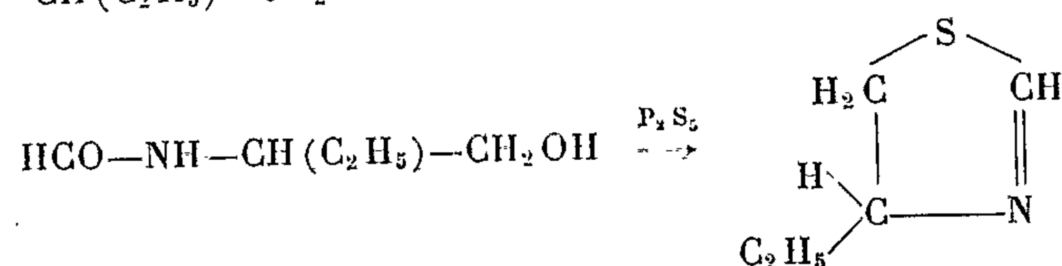
Les dérivés N-benzoylés des deux aminoalcools ont été préparés par action du chlorure de benzoyle sur les tartrates, en présence de carbonate de sodium. Les rotations spécifiques (en solution alcoolique à 5 % et à 23° C) sont respectivement de + 37°,5 pour le N-benzoyl (—)-amino-2 butanol-1 et de —32°,6 pour le N-benzoyl (+)-amino-2 butanol-1, ce qui prouve la moins grande pureté de ce dernier.

Pour récupérer le (—)-amino-2 butanol-1 nous avons soumis à l'entraînement à la vapeur un mélange en solution aqueuse de 60 g (0,25 mole) de tartrate et 35 g de potasse. L'aminoalcool étant très difficilement entraîné il faut un gros volume de distillat (9 à 10 l) pour que celui-ci ne soit plus que faiblement alcalin. Ce distillat est alors évaporé lentement sous pression réduite et le résidu distillé.

Le rendement est de 10 g (0,112 mole, 45 %); une grande partie du produit n'a donc pas été entraînée. Le (—)-amino-2 butanol-1 bout à 91-92° sous 40 mm. Stoll ([3]) qui a préparé ce composé par hydrogénation catalytique de son dérivé benzylaminé indique 80° sous 11 mm. Dans un tube de 5 cm le (—)-amino-2 butanol-1 présente une rotation de —4°,65 à 21° C. Stoll indique —4°,66 à 20° C.

La synthèse de l'éthyl-4 Δ_2 thiazoline a été faite selon la méthode classique de Wenker (4) : formation du formylamide de l'amine et action du pentasulfure de phosphore sur cet amide :





Le rendement est de 23 % (sur des quantités de l'ordre de 1 mole il est en général de 50-60 %).

L'éthyl-4 Δ_2 thiazoline présente dans un tube de 5 cm et à 19° C une rotation de + 70°,80 pour la raie D. Son point d'ébullition est de 157-159° alors que le racémique bout à 163-164°.

Nous avons l'intention de faire étudier les propriétés toxicologiques comparées de la (+)-éthyl-4 et de la *dl*-éthyl-4 Δ_2 thiazolines.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Commercial Solvents Corporation.

(2) F. Barrow et G. W. Ferguson, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 410.

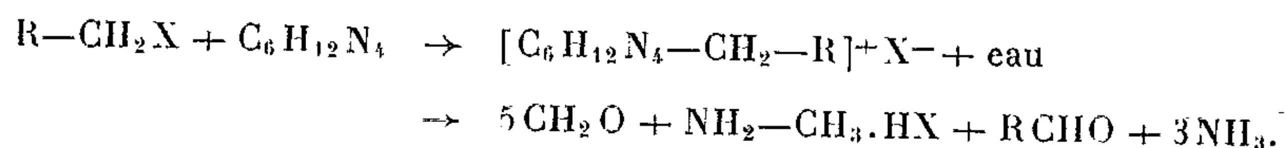
(3) A. Stoll, J. Peyer et A. Hofmann, *Helv. Chim. Acta*, 26, 1943, p. 929.

(4) J. Wenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1079.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Marseille.*)

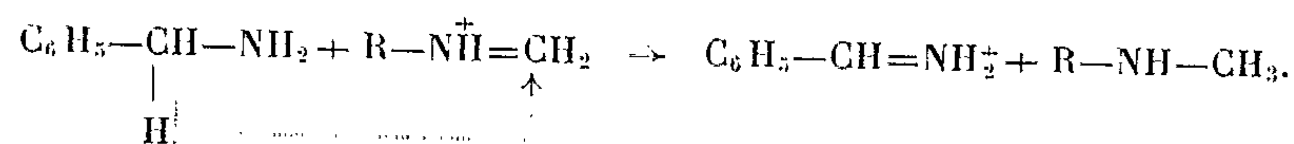
CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réaction de Sommelet.* Note de M. **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction découverte par Sommelet en 1915 ([1]), qui permet la préparation d'aldéhydes à partir de dérivés halogénés en passant par l'intermédiaire de leur produit d'addition avec l'hexaméthylène-tétramine, n'a pas encore reçu une explication indiscutable. Elle se représente globalement par les deux réactions successives :



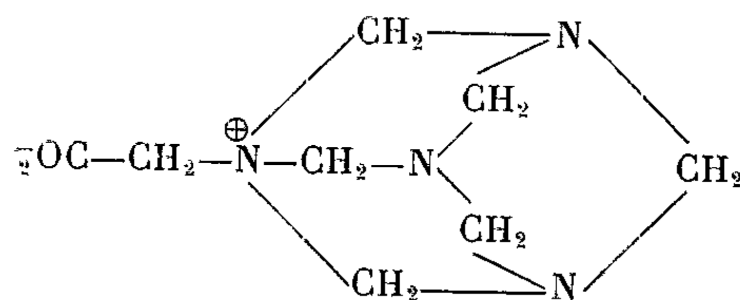
$$R{-}CH_2X + C_6H_{12}N_4 \rightarrow [C_6H_{12}N_4{-}CH_2{-}R]^+X^- + \text{eau}$$
$$\rightarrow 5\,CH_2O + NH_2{-}CH_3.HX + RCHO + 3\,NH_3.$$

Étudiant la formation de benzaldéhyde par ce procédé, Sommelet et plus tard Graymore ([2]) ont montré que le chlorhydrate de benzylamine, chauffé en solution aqueuse avec de l'hexaméthylène-tétramine, donnait également naissance avec de bons rendements à la benzaldéhyde. La benzylamine étant, comme l'a montré Delépine, l'un des produits de décomposition en milieu acide du composé quaternaire formé entre l'hexaméthylène-tétramine et le chlorure de benzyle, Angyal ([3]) a supposé que, dans les conditions de la réaction, ce composé quaternaire se dissociait en ses éléments, et que la réaction de base serait le transfert d'un atome d'hydrogène (ion hydride H^-) vers un composé ammonocarbonium formé par combinaison en milieu faiblement acide d'ammoniac et de formol :



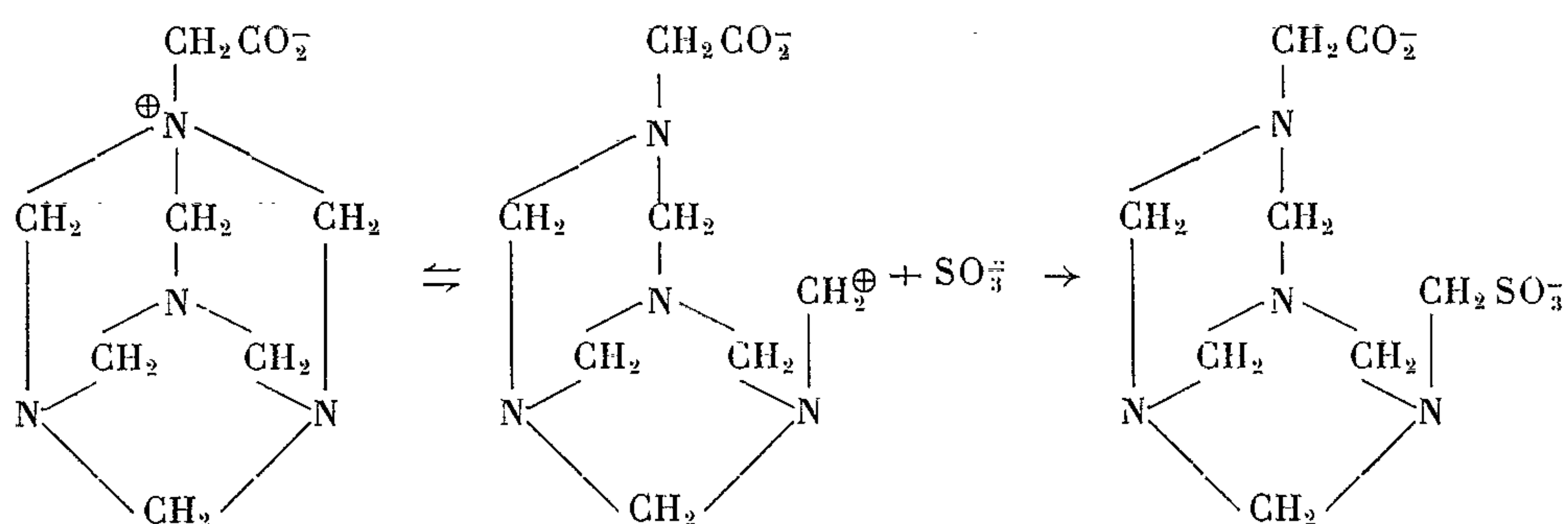
$$C_6H_5{-}CH(H){-}NH_2 + R{-}\overset{+}{N}H{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}NH_2^+ + R{-}NH{-}CH_3.$$

Une étude cinétique de la réaction du sulfite de sodium sur le composé d'addition correspondant au chloracétate de sodium, dont la structure est fort probablement la suivante :

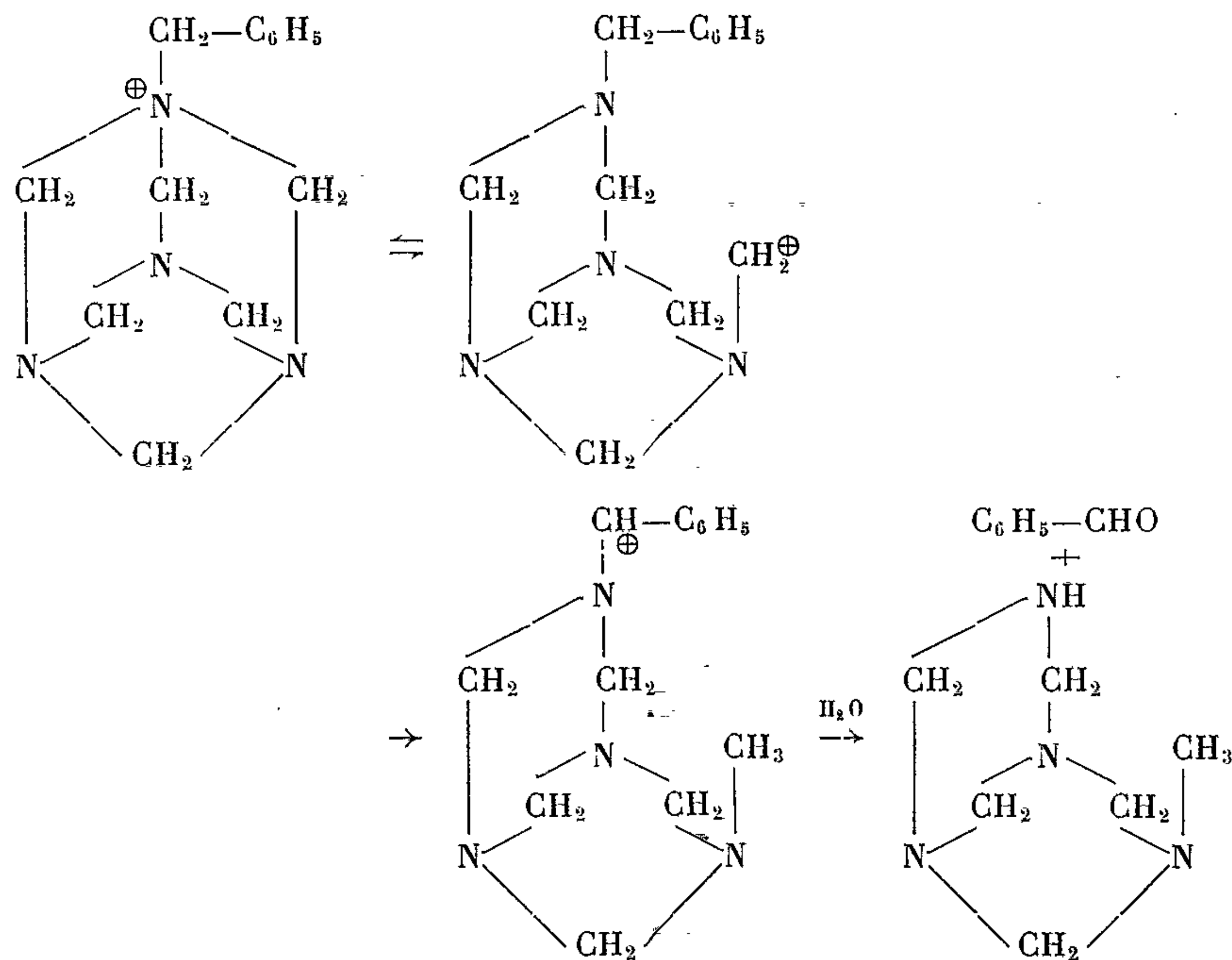


nous a conduit à admettre que le premier stade de la réaction est la rupture d'une des trois liaisons C—N voisines de l'azote quaternaire, rupture donnant naissance à un ion carbonium capté ensuite par le sulfite présent. L'analyse des courbes de vitesse de cette réaction montre que la formation d'ion carbonium est réversible, ce qui est en accord avec la stabilité de

ces composés quaternaires. La réaction pourrait donc être représentée par les formules ci-dessous :



La présence en faibles quantités d'ions carboniums dans les solutions aqueuses de composés quaternaires de l'hexaméthylène-tétramine nous incite à expliquer la réaction de Sommelet par un mécanisme assez différent de celui proposé par Angyal : cet ion carbonium serait capable d'arracher un atome d'hydrogène au premier carbone du radical attaché à l'azote quaternaire pour créer par ce transfert un nouvel ion carbonium, dérivé cette fois d'un aldéhyde et libérant ensuite celui-ci par hydrolyse suivant les réactions :



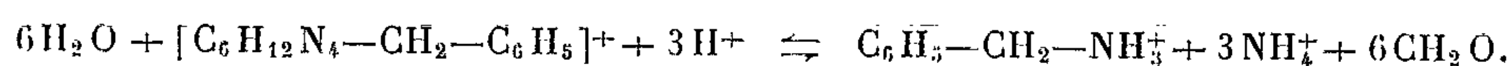
Ce schéma implique certaines caractéristiques d'ordre cinétique :

La constante de vitesse de réaction devrait être indépendante de la concentration du composé quaternaire (réaction du premier ordre) ainsi que du pH, car la proportion d'ion carbonium en est elle-même indépendante. De plus, dans les conditions où le composé quaternaire est détruit, la réaction de Sommelet ne devrait pas avoir lieu.

Ces caractéristiques ont pu être vérifiées expérimentalement.

Bien qu'aux pH supérieurs à 6,0, une réaction parasite détruise le composé quaternaire avec formation de méthylène-benzylamine qui décante et se soustrait ainsi à la réaction, ce qui réduit d'autant le rendement final en benzaldéhyde, on vérifie que la réaction de Sommelet se réalise en même temps que la réaction parasite, à la même vitesse qu'aux pH plus faibles.

Aux pH inférieurs à 5,0 intervient une autre complication due à la dissociation du composé quaternaire suivant la réaction équilibrée :



$$6H_2O + [C_6H_{12}N_4—CH_2—C_6H_5]^+ + 3H^+ \rightleftarrows C_6H_5—CH_2—NH_3^+ + 3NH_4^+ + 6CH_2O.$$

Cette dissociation demande une quinzaine de minutes à 75°; la réaction de Sommelet se ralentit donc progressivement, ce qui est bien vérifié par l'expérience. On peut porter sur un graphique en fonction du pH les rendements expérimentaux et les valeurs calculées pour une même durée de réaction d'après la constante de l'équilibre de dissociation, en prenant pour base une constante de vitesse déduite d'une expérience à pH 5, d'une durée de 30 mn à 77°. Pour les pH supérieurs à 6,0, le rapport des deux constantes de vitesse monomoléculaires conduisant respectivement à la méthylène-benzylamine et à la benzaldéhyde est déduit des nombres expérimentaux.

Tandis que les courbes pour des durées de réaction de 30 mn et de 1 h à 77° concordent bien avec l'expérience, on note un léger désaccord pour la courbe correspondant à 4 h de réaction. Ce désaccord est dû en partie à une faible destruction, dans les conditions de la réaction, de la benzaldéhyde formée; il peut provenir aussi de la formation parasite d'une petite quantité de méthylbenzylamine.

D'autres expériences montrent qu'au départ de benzylamine et d'hexaméthylène-tétramine, la réaction est moins rapide, les valeurs obtenues concordant bien avec celles qu'on peut calculer.

Le mécanisme proposé rend compte des faits expérimentaux actuellement connus qualitativement et quantitativement.

(1) SOMMELET, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 17, 1915, p. 82 et (4), 23, 1917, p. 96.

(2) GRAYMORE, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 293.

(3) ANGYAL et coll., *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2700; 1950, p. 2141 et 1953, p. 1742.

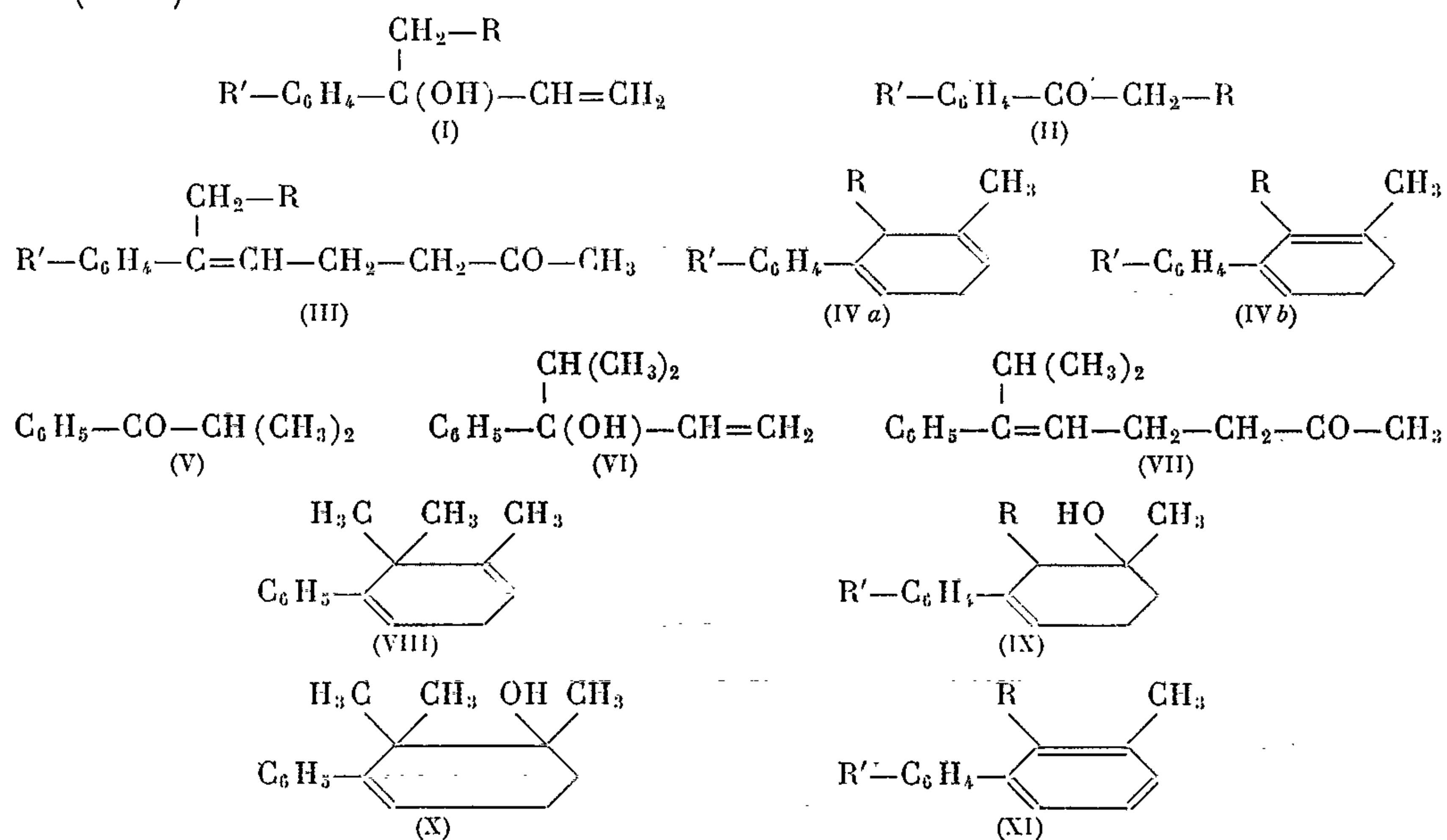
(*Conservatoire des Arts et Métiers, Chimie tinctoriale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès à la série du biphényle.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Jean-Claude Brunie**, présentée par M. Marcel Delépine.

Obtention de dihydrobiphényles par cyclodéshydratation de méthylcétones γ-éthyléniques δ-arylées; déshydrogénation ultérieure en hydrocarbures biphényliques.

Les alcoylvinylarylcarbinols (I), obtenus par action du chlorure de vinylmagnésium sur les cétones arylaliphatiques (II), sont traités par l'acétylacétate d'éthyle selon Carroll et transformés en cétones γ-éthyléniques (III).

Soumises à l'action de l'acide polyphosphorique, les cétones (III) subissent une cyclodéshydratation donnant un mélange de deux hydrocarbures isomères qui sont des *trialcoyl*-2.3.4′ *dihydrobiphényles* (IV *a*) et (IV *b*).



La présence des deux isomères (IV *a*) et (IV *b*), ainsi que leurs pourcentages, ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur; mais ces isomères sont incomplètement séparés par distillation.

D'autre part, si l'on utilise une cétone telle que l'isobutyrophénone (V) qui possède un seul hydrogène disponible en α du groupe carbonyle, on obtient successivement les composés (VI) et (VII) et finalement un seul hydrocarbure (VIII) comme le montre la chromatographie en phase vapeur.

La formation des hydrocarbures (IV *a*) et (IV *b*) peut s'expliquer en supposant la formation intermédiaire de l'alcool (IX) qui se déshydraterait ensuite dans les deux sens possibles, alors que (X) n'aurait qu'une seule possibilité (toute transposition étant écartée).

En déshydrogénant sur soufre les hydrocarbures (IV *a*) et (IV *b*), on aboutit aux trialcoyl-2.3.4′ biphényles (XI), oxydables en acides correspondants, ce qui confirme la constitution des hydrocarbures.

Phényl-3 butène-1 ol-3 $C_{10}H_{12}O$ (I, R = R′ = H). Liquide, $É_{10}$ 95°; d_4^{25} 0,998; n_D^{25} 1,530; Rdt 65 %; composé déjà signalé [1].

P. tolyl-3 butène-1 ol-3 $C_{11}H_{14}O$ (I, R = H; R′ = CH_3). Liquide, $É_{15}$ 117°; d_4^{25} 0,980; n_D^{25} 1,5260; Rdt 70 %; composé déjà signalé [2].

Phényl-3 pentène-1 ol-3 $C_{11}H_{14}O$ (I, R = CH_3; R′ = H). Liquide, $É_{18}$ 111°; d_4^{25} 0,995; n_D^{25} 1,5262; Rdt 75 %.

Phényl-3 méthyl-4 pentène-1 ol-3 $C_{12}H_{16}O$ (VI). Liquide, $É_{18}$ 119°; d_4^{25} 0,978; n_D^{25} 1,5212; Rdt 84 %.

Phényl-6 heptène-5 one-2 $C_{13}H_{16}O$ (III, R = R′ = H). Liquide, $É_1$ 117°; d_4^{25} 0,985; n_D^{25} 1,536; Rdt 66 %; *semicarbazone*, F 159°.

P. tolyl-6 heptène-5 one-2 $C_{14}H_{18}O$ (III, R = H; R′ = CH_3). Liquide, $É_7$ 155°; d_4^{25} 0,974; n_D^{25} 1,5365; Rdt 50 %; *semicarbazone*, F 167°.

Phényl-6 octène-5 one-2 $C_{14}H_{18}O$ (III, R = CH_3; R′ = H). Liquide, $É_{0,2}$ 100°; d_4^{25} 0,965; n_D^{25} 1,5231; Rdt 61 %; *semicarbazone*, F 108°.

Phényl-6 méthyl-7 octène-5 one-2 $C_{15}H_{20}O$ (VII). Liquide, $É_{0,4}$ 101°; d_4^{25} 0,947; n_D^{25} 1,5100; Rdt 79 %; *semicarbazone*, F 139°.

Méthyl-3 (dihydro-3.6 et 2.6) biphényle $C_{13}H_{14}$ (IV, R = R′ = H). Liquide, $É_{14}$ 126-130°; Rdt 70 %; la fraction $É_{14}$ 129-130° contient 3 et 97 % de chaque isomère; d_4^{25} 0,995; n_D^{25} 1,584; par déshydrogénation, donne le *méthyl-3 biphényle*, Rdt 93 %; liquide, $É_4$ 104-105°; d_4^{22} 1,010; n_D^{22} 1,5916, le spectre infrarouge est superposable à celui déjà publié [3]; par oxydation permanganique, cet hydrocarbure conduit à l'*acide biphényl-carboxylique-3*, F 161°.

Diméthyl-3.4′ (dihydro-3.6 et 2.6) biphényle $C_{14}H_{16}$ (IV, R = H; R′ = CH_3). Liquide, $É_4$ 119-125°; Rdt 63 %; la fraction $É_4$ 124-125° contient respectivement 12 et 88 % de chaque isomère; d_4^{25} 0,981; n_D^{25} 1,5740; déshydrogéné en *diméthyl-3.4′ biphényle* qu'on transforme, par oxydation, en *acide biphénylcarboxylique-3.4′*, F 330° (litt. F 334°).

Diméthyl-2.3 (dihydro-3.6 et 2.6) biphényle $C_{14}H_{16}$ (IV, R = CH_3; R′ = H). Liquide, $É_{20}$ 135-142°; Rdt 56 %; la fraction $É_{20}$ 142° renferme respectivement 31 et 69 % de chaque isomère; d_4^{25} 0,994; n_D^{25} 1,5747; par déshydrogénation, donne le *diméthyl-2.3 biphényle*, F 41°, en accord avec la littérature [4].

Triméthyl-2.2.3 dihydro-3.6 biphényle $C_{15}H_{18}$ (VIII). Liquide, $É_{18}$ 153-154°; d_4^{25} 0,993; n_D^{25} 1,560; Rdt 69 %; composé n'ayant pu être déshydrogéné.

(1) V. Bal'yan, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 24, 1954, p. 501.
(2) I. Lebedeva et A. Nishnina, *Zhur. Obshchei. Khim*, 25, 1955, p. 1507.
(3) G. Cannon et M. Sutherland, *Spectrochimica Acta*, 4, 1950, p. 286.
(4) A. Johnson, *Chem. Soc.*, 1957, p. 4155.

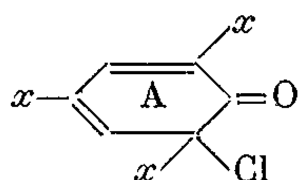
(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

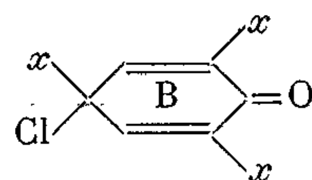
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les « pseudohypochlorites » d'aryle.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **Mir Hedayatullah**, présentée par M. Marcel Delépine.

Modes de préparation et étude structurale de « pseudohypochlorites » dérivés de phénols trisubstitués en positions 2, 4, 6 par des groupements électropositifs.

L'action ménagée du chlore ou des agents chlorurants sur les monophénols ayant des positions libres en ortho ou en para du groupe hydroxyle, tend à remplacer tout d'abord les atomes d'hydrogène qui occupent ces positions, par des atomes de chlore [(1) à (4)].

La chloruration de phénols trisubstitués en positions 2, 4, 6 par des atomes ou des groupements électronégatifs, respectivement atomes de chlore, de brome et groupes sulfamides conduit tout d'abord, suivant les moyens mis en œuvre et la nature des substituants, tantôt à des chlorophénols tétra ou pentasubstitués, tantôt à des composés cycliques chlorés exempts de fonctions phénoliques et dérivant, soit de la chloro-6 cyclohexadiène-2.4 one-1 (A), soit de la chloro-4 cyclohexadiène-2.5 one-1 (B) (5), (6).





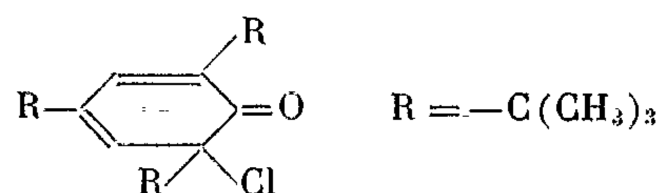
Les conditions dans lesquelles se forment les composés de ces deux types ont été précisées et l'on a montré que les chloro-6 cyclohexadiènes-2.4 ones-1 ou pseudohypochlorites d'aryle peuvent être obtenues, soit par action du chlore moléculaire sur les phénates métalliques en suspension dans des solvants inertes, soit par l'action des solutions d'acide hypochloreux sur les solutions des phénols dans des solvants organiques non miscibles à l'eau, soit encore par action des hypochlorites d'alcoyle sur ces phénols [(5) à (9)].

Nous avons constaté que les réactions précédentes, appliquées au mésitol, phénol possédant en positions 2, 4, 6 des restes méthyle, conduisent à une transformation complexe avec carbonisation, sans qu'il soit possible d'isoler intermédiairement le pseudohypochlorite d'aryle ou son isomère.

En mettant en œuvre, par contre, le tritertiobutyl 2.4.6-phénol dont les trois substituants sont des groupes alcoyle encombrants, nous avons obtenu le pseudohypochlorite correspondant ou chloro-6 tritertiobutyl-2.4.6 cyclohexadiène-2.4 one-1.

C'est ainsi, par exemple, que les solutions tétrachlorocarboniques de tritertiobutylphénol, au contact d'hypochlorite de butyle tertiaire se colorent intensément en jaune et qu'on sépare, par évacuation du solvant

à basse température, un composé fondant après recristallisation dans le pentane, à 70°C :



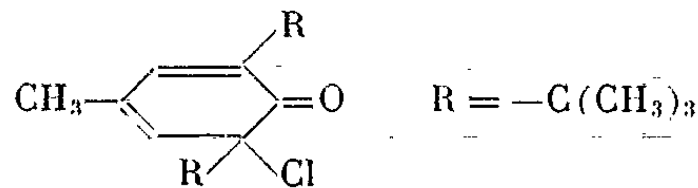
Analyse : calculé %, C 72,81; H 9,84; Cl 11,94; trouvé %, C 72,76; H 9,78; Cl 12,05.

La structure de ce composé a été établie par l'examen de son spectre d'absorption dans l'infrarouge, qui révèle la présence d'un ensemble de vibrations caractéristiques du cycle hexadiénonique à 5,92 et 6,05 μ (bandes C=O et C=C), et de son spectre d'absorption dans l'ultraviolet déterminé sur la solution dans le chloroforme; le maximum d'absorption se situe à 326 mμ avec un coefficient d'extinction moléculaire $\varepsilon = 1800$.

Alors que les pseudohypochlorites dérivés des phénols polysubstitués par des groupements électronégatifs réagissent instantanément avec les solutions neutres ou acides des iodures alcalins, avec mise en liberté d'iode et formation du phénol, le pseudohypochlorite de tritertiobutyl-2.4.6 phényle ne réagit que lentement avec ces solutions. Ceci peut s'expliquer par la conjonction des deux effets inducteurs positifs de l'atome de chlore et du groupe tertiobutyle.

Maintenu vers 0°, en flacon fermé, à l'abri de la lumière, le nouveau composé se conserve pendant plusieurs mois sans subir aucune altération; par contre, à température ordinaire et à la lumière du jour, il subit une transformation en son isomère para (F 96°) en même temps qu'une décomposition avec libération, entre autres de gaz chlorhydrique. L'isomère para, ou chloro-4 tritertiobutyl-2.4.6 cyclohexadiène-2.5 one-1 se forme directement par action du chlore sur le tritertiobutylphénol [10]; son spectre d'absorption dans l'ultraviolet montre un maximum à 250 mμ avec un $\varepsilon = 8\,950$.

Le ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol conduit aussi à un pseudohypochlorite, la chloro-6 ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 cyclohexadiène-2.4 one-1 (F 65°), composé moins stable que le pseudohypochlorite décrit précédemment.



Analyse : calculé %, C 70,70; H 9,09; Cl 13,92; trouvé %, C 70,65; H 9,15; Cl 13,90.

La lumière ultraviolette le transforme rapidement en son isomère para, ou chloro-4 ditertiobutyl-2.6 cyclohexadiène-2.5 one-1 (F 103°) qui se forme directement par action du chlore sur le phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone [11].

Les spectres d'absorption de ce pseudohypochlorite et de son isomère para présentent les caractéristiques suivantes :

— dans l'infrarouge :
  — isomère ortho : λ (C=O) 5,92 μ, λ (C=C) 6,05 μ;
  — isomère para : λ (C=O) 5,98 μ, λ (C=C) 6,1 μ;

— dans l'ultraviolet (en solution chloroformique) :
  — isomère ortho : $\lambda_{max} = 330$ mμ, $\varepsilon = 1\ 700$;
  — isomère para : $\lambda_{max} = 250$ mμ, $\varepsilon = 7\ 900$.

(1) S. GOLDSCHMIDT, R. ENDRES et R. DIRSCH, *Ber.*, 58, 1925, p. 572.
(2) M. ANBAR et D. GINSBURG, *Chem. Rev.*, 54, 1954, p. 926-956.
(3) B. F. CLARK, *Chem. News*, 143, 1931, p. 265.
(4) D. GINSBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2723.
(5) R. FORT, *Ann. Chim.*, 1959, p. 203-247.
(6) M. HEDAVATULLAH, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, mai 1961.
(7) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 340.
(8) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 124.
(9) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1132.
(10) E. MÜLLER, K. LEY et W. KIEDAISCH, *Ber.*, 87, 1954, p. 1615.
(11) Brevet allemand no 936.684, 1955 et *Chemical abstract*, 53, 1959, p. 7055.

(*Conservatoire des Arts et Métiers, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme réactionnel de la déshydratation catalytique de l'amino-2-éthanol précisé par chromatographie.* Note (*) de MM. **Armand Lattes**, **Alain de Savignac**, et **Jules Carles**, présentée par M. Georges Champetier.

Voici présenté l'ensemble du mécanisme réactionnel de la réaction catalytique amino-2-éthanol → pipérazine que la chromatographie sur papier révèle beaucoup plus complexe qu'on ne le supposait.

La déshydratation catalytique des amino-2-éthanols a été surtout réalisée dans le cas des dérivés N-substitués de la série aromatique ([1]), ([2]), ([3]) et pour l'amino-2-éthanol lui-même en faisant intervenir des composés intermédiaires, des acides en particulier ([4]), ([5]), ([6]). Appliquant la méthode mise au point par l'un d'entre nous ([3]) nous avons dirigé des vapeurs d'amino-2-éthanol sur un catalyseur, l'alumine activée « Prolabo ».

A 350°, nous avons recueilli un produit brut que nous avons pu séparer par distillation à la pression atmosphérique en quatre fractions grossières dont la quatrième représente l'amino-2-éthanol n'ayant pas réagi.

La composition de ces fractions est difficile à identifier, car, à la distillation, les produits s'entraînent mutuellement. Pour les séparer et les identifier, nous avons eu recours à la chromatographie ([7]).

Avec, comme solvant, du butanol acétique saturé d'eau et, comme révélateur, une solution alcoolique d'isatine, nous avons pu mettre en évidence, par chromatographie monodimensionnelle, dans la fraction I, onze produits de R_f 0,20, 0,21, 0,23, 0,31, 0,35, 0,37, 0,39, 0,42, 0,47, 0,56 et 0,62; dans la fraction II, huit produits présents dans la fraction I; dans la fraction III, quatre produits présents dans les précédentes fractions. La première fraction contient donc l'ensemble des produits de la réaction et présente, du point de vue analytique, le principal intérêt.

Dans cette fraction, nous avons pu identifier avec certitude

	R_f.	Coloration.
Éthylène diamine	0,20	Marron clair
Pipérazine	0,21	Bleu
Diméthyl-2.5-pipérazine	0,23	Rose
Amino-2-éthanol	0,31	Rose violacé
Morpholine	0,39	Bleu
Pyrrole	0,47	»

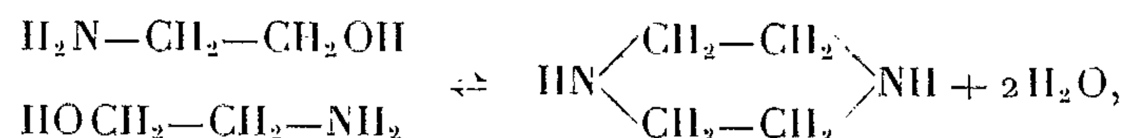
Quant aux deux taches situées immédiatement après celle du pyrrole, de coloration bleue et de R_f 0,56 et 0,62, elles apparaissent également dans la chromatographie du pyrrole commercial, ou même du pyrrole pur tant soit peu ancien : elles représentent vraisemblablement un produit de décomposition du pyrrole.

Une tache rose de R_f 0,42, paraît être de la pyrazine : en effet, une nouvelle expérience effectuée avec le même amino-2-éthanol, mais à 500°, nous a permis d'isoler un produit cristallisé présentant les caractéristiques physiques de la pyrazine et donnant en chromatographie cette même tache.

L'ensemble des composés identifiés nous a permis de dégager, parmi toutes les réactions qu'il est possible d'envisager, l'essentiel du mécanisme réactionnel.

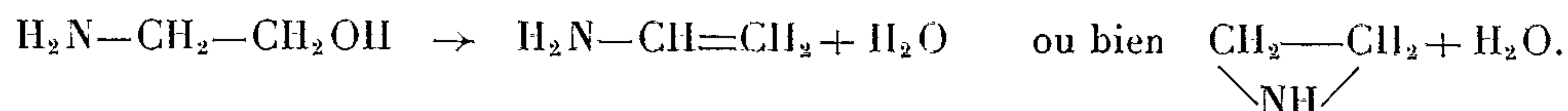
La déshydratation catalytique se réalise de deux manières :

1° entre deux molécules d'amino-2-éthanol :



réaction que nous indiquons comme réversible, car, dans une expérience secondaire où nous avons dirigé des vapeurs d'hydrate de pipérazine sur de l'alumine à 350°, nous avons observé la formation d'amino-2-éthanol [7];

2° sur une seule molécule, suivant deux processus possibles aboutissant soit à la vinylamine, soit à l'éthylène imine



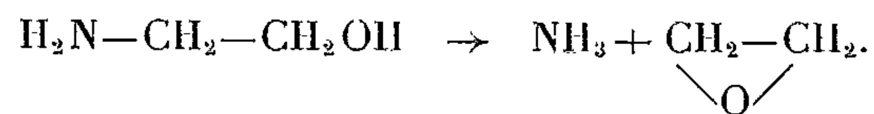
La vinylamine peut en effet, soit se dimériser, ce qui conduirait à la pipérazine, soit subir la transposition énaminique en donnant l'éthylidène imine $H_2N—CH=CH_2 \rightleftharpoons HN=CH—CH_3$ qui peut à son tour soit se trimériser, soit s'hydrolyser $HN=CH—CH_3 \rightarrow NH_3 + CH_3—CHO$.

L'éthylidène imine se décompose à la manière de l'oxyde d'éthylène en donnant $=CH_2 + HN=CH_2$ qui peut se polymériser :

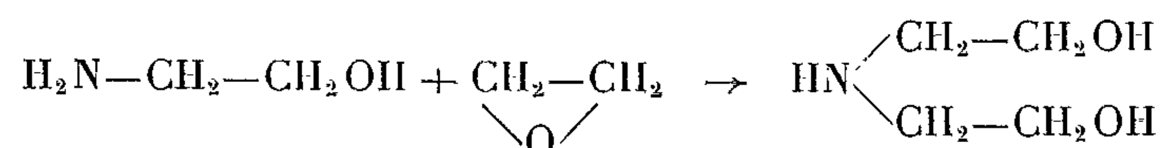


Bien que ces deux polymères n'apparaissent pas dans les 11 taches révélées par l'isatine, leur formation peut être considérée comme très probable.

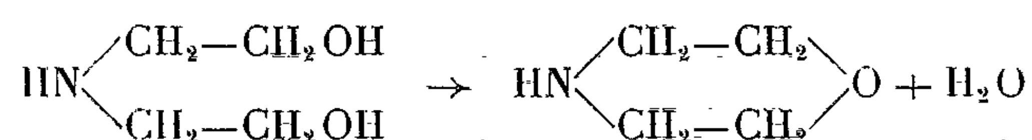
En dehors des réactions de déshydratation, on observe également une réaction de crackage de l'amino-2-éthanol



L'oxyde d'éthylène formé dans cette réaction peut, ou bien s'isomériser en acétaldéhyde, ou bien réagir sur l'amino-2-éthanol pour aboutir à la diéthanolamine

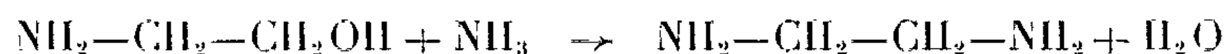


dont la déshydratation ultérieure explique la présence de morpholine



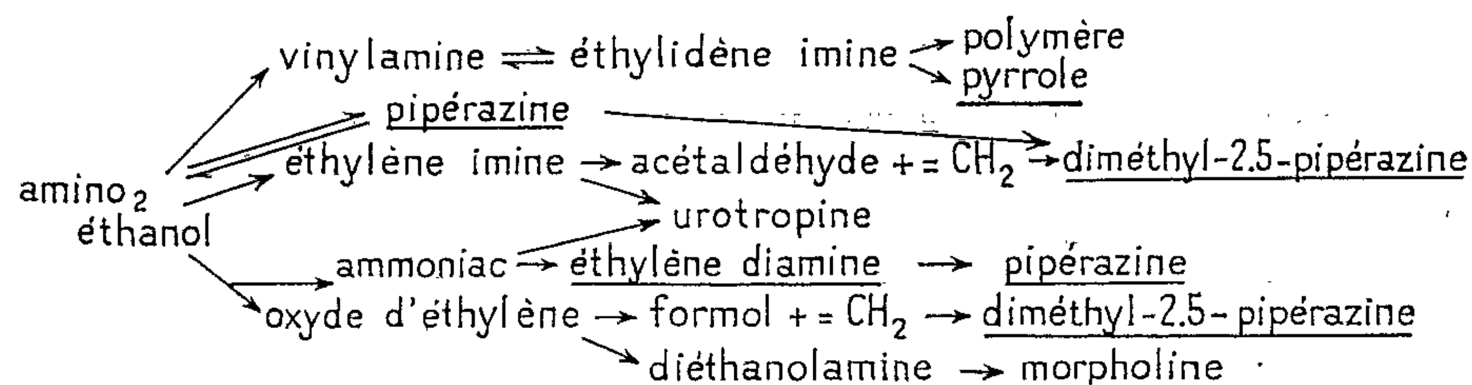
ou enfin se décomposer en donnant $CH_2O + =CH_2$.

Enfin, des réactions se produisent entre les divers corps apparus au cours de ces réactions. L'intervention des radicaux méthylants permet d'expliquer la formation de la diméthyl-2.5-pipérazine par méthylation de la pipérazine. L'ammoniac peut réagir soit sur l'acétaldéhyde et conduire au pyrrole, soit sur le formol et conduire à l'urotropine, soit sur l'amino-2-éthanol qui se déshydrate et conduire à l'éthylène diamine



qui peut se transformer en pipérazine dans les conditions de l'expérience.

La plupart de ces réactions ont pu être résumées dans le tableau suivant où sont soulignés les corps mis en évidence par chromatographie.



(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. Bain et C. Pollard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 532.

(2) J. K. Jurev et L. F. Gorin, d'après J. *Gen. Chem*, 1954, p. 679-686.

(3) A. Lattes, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1960.

(4) Brevet Rhône-Poulenc, B. F. nº 595.430, décembre 1947.

(5) F. Garelli et G. Racciu, *Att. Acad. Sc. Torino*, 69, 1934. p. 162-165.,

(6) Brevet britannique nº 762.625, 28 novembre 1956.

(7) A. de Savignac, A. Lattes et J. Carles. *J. Chromat.* (sous presse).

(8) M. Delépine, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 951.

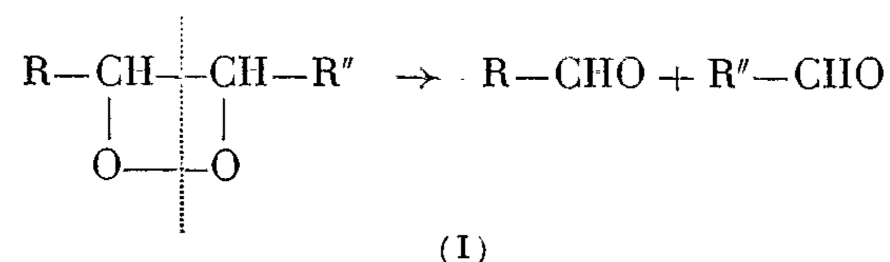
(9) A. E. Tchitchibarine, *J. Soc. Phys. Chim. Russ.*, 47, 1915, p. 703.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique* et *Centre de Catalyse et Pétrochimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

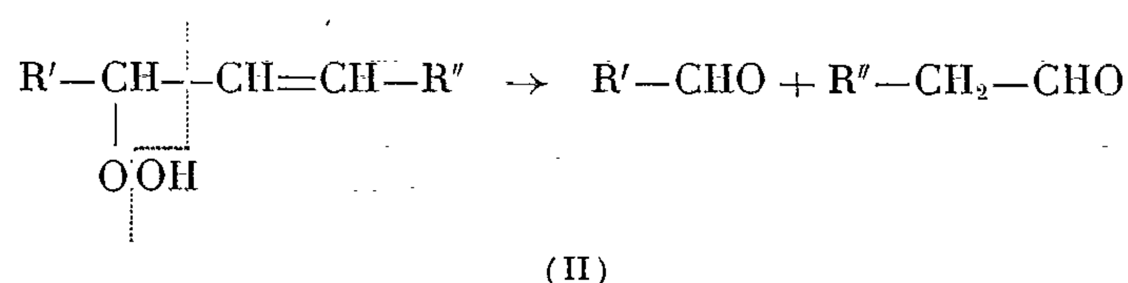
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mécanisme possible de dégradation des chaînes grasses monoinsaturées par autoxydation.* Note (*) de M. **Maurice Loury**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est bien connu qu'au cours de l'oxydation des corps gras par l'oxygène de l'air, soit par cuisson ou soufflage à température plus ou moins élevée, soit spontanément à température ordinaire dans les conditions plus modérées du rancissement autoxydatif, il se forme des aldéhydes saturés de poids moléculaire moyen : hexanal, heptanal, octanal, nonanal. Ces aldéhydes relativement volatils, à odeur pénétrante, constituent d'ailleurs le facteur essentiel des modifications organoleptiques qui accompagnent cette altération.

De nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence la présence de ces impuretés dans les corps gras devenus rances ([1]) et ont expliqué très simplement leur formation par la dégradation que peut subir toute chaîne peroxydée, soit à partir de l'épidioxyde de Staudinger (I), soit à partir des hydroperoxydes de Farmer (II) :

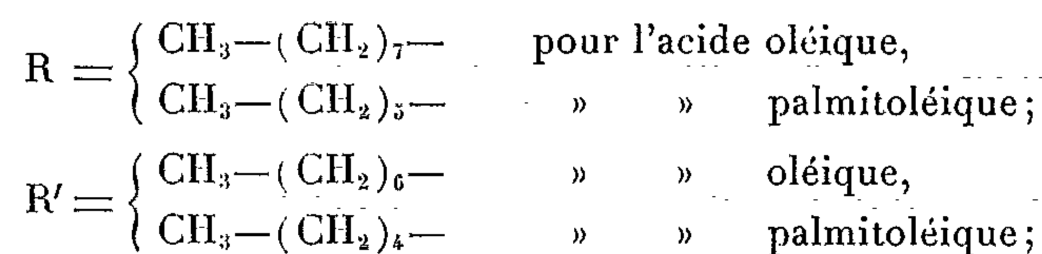


(I)



(II)

avec



et



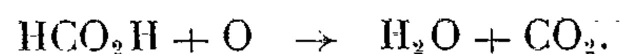
Cependant après avoir soumis de l'acide oléique (contenant en moyenne 5 % d'acide palmitoléique et moins de 2 % d'acides polyinsaturés) à une oxydation intense par l'air à des températures variant de 60 à 80° suivant un mode opératoire antérieurement décrit ([2]) et recueilli dans un piège à — 60° les substances volatiles entraînées, on observe dans les gaz dégagés la présence d'anhydride carbonique en quantité notable. Ce gaz ne peut provenir ni d'une combustion lente ni

d'une décarboxylation de l'acide oléique. (Les acides gras saturés sont, par ailleurs, parfaitement stables dans les mêmes conditions opératoires.) De plus, sa formation directe à partir des peroxydes précédents ne cadre pas avec les règles bien connues du processus de décomposition des peroxydes en général. Il apparaît donc que ce produit constitue le terme ultime de l'oxydation d'un élément de la chaîne peroxydée ayant pris naissance au cours de sa dégradation. Or les produits volatils entraînés et condensés à —60° se présentent en deux phases :

1° une couche organique supérieure dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse indique qu'elle est constituée pour plus de 90 % du mélange des aldéhydes saturés en C_6, C_7, C_8 et C_9, comme prévu précédemment;

2° une couche aqueuse dont l'analyse également faite par chromatographie en phase gazeuse montre qu'elle contient un mélange d'acides gras inférieurs solubles constitués pour près de 80 % d'acide formique.

Dès lors la présence de l'anhydride carbonique s'explique parfaitement par décomposition d'une partie de l'acide formique en présence d'oxygène peroxydique :

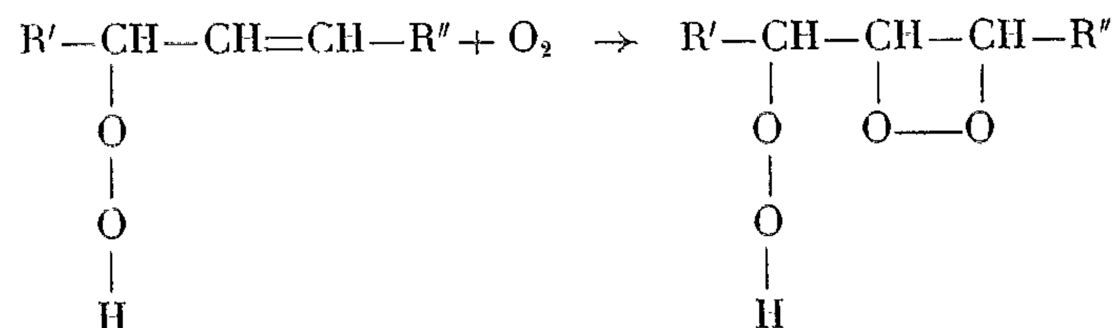


$$HCO_2H + O \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Si l'on tient compte de cette décomposition on trouve que l'acide formique entre pour près de 95 % dans le mélange des acides gras volatils formés.

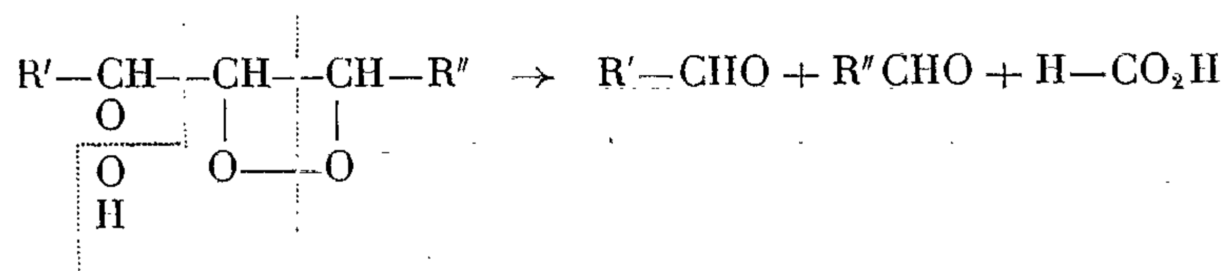
Quant à l'origine de cet acide, elle ne peut être recherchée que dans le processus de scission de la chaîne peroxydée. Or la plupart des hypothèses émises concernant ce processus ne tiennent pas compte de la présence d'acide formique (*voir* les formules ci-dessus). D'autres font intervenir un mécanisme de dégradation par récurrence qui donne accessoirement du formaldéhyde mais aussi bien toute la série des aldéhydes saturés et non plus préférentiellement ceux en C_8 et C_9 comme dans le cas de l'acide oléique ([3]).

Nous avons été amené à formuler l'hypothèse suivante : les chaînes monoinsaturées seraient susceptibles tout comme on l'admet pour d'autres chaînes polyinsaturées (acide linoléique, squalène) ([4]) de former des polyperoxydes, en l'occurrence un diperoxyde par fixation sur un monoperoxyde primaire, vraisemblablement l'hydroperoxyde, d'une seconde molécule d'oxygène sur la double liaison :



(R' et R'' ayant la même signification que précédemment).

Le diperoxyde présenterait du fait de l'accumulation de l'oxygène en un point de la chaîne une propension particulière à la dégradation avec formation directe d'acide formique :



Outre, par conséquent, la présence dans les corps gras autoxydés des deux types classiques de peroxydes hydroperoxydes et épiperoxydes que nous pourrons désigner avec Paquot ([5]) respectivement par P_1 et P_2, nous admettrons la possibilité d'existence d'un diperoxyde P_1P_2 qui permet d'expliquer la formation de gaz carbonique et d'acide formique déjà signalé par divers auteurs au cours du rancissement des corps gras ([6]) et de plus, de mieux comprendre la dégradation spontanée de certaines chaînes grasses monoinsaturées par accumulation d'oxygène au cours des altérations par autoxydation.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) *Conf. Hefter Schönfeld Chemie und Gewinnung der Fette*, I, p. 421 et suiv. (éd. 1936).

([2]) M. LOURY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1643.

([3]) A. D. WALSH, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1940, p. 269.

([4]) S. BERGSTROM, E. BLOMSTRAND et S. LAURELL, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 425; J. L. BOLLAND et H. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 492.

([5]) C. PAQUOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12, 1945, p. 120.

([6]) Conf. R. T. HOLMAN, *The chemistry of fats and other lipids*, II, p. 51 et suiv. (éd. 1954).

(*Institut d'Études et de Recherches sur les Corps gras,
5, boulevard de Latour-Maubourg, Paris.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Mécanisme élémentaire du processus de la graphitation d'un carbone.* Note (*) de MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Mering**, présentée par M. Jean Wyart.

La cinétique d'oxydation, par voie humide, des carbones partiellement graphités, fait apparaître trois constituants structuraux différents. Les taux respectifs de ces constituants sont en harmonie avec les propriétés magnétiques des carbones, ainsi qu'avec les résultats d'analyses cristallographiques.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que le traitement d'un carbone, à des températures croissantes, se traduit par la succession de deux transformations de la couche atomique élémentaire passant d'un état initial C_1 à l'état C_2 puis à l'état C_3. Les deux transformations élémentaires se recouvrent *statistiquement* de sorte qu'un carbone partiellement graphité est formé de trois constituants dosables ([1]). Dans la présente Note, nous apportons des précisions sur la nature physique des deux transformations.

Transformation $C_1 \rightarrow C_2$. — Le taux A_1 de couches C_1 (formant en quasi-totalité le carbone de départ) décroît rapidement lorsque la température de préparation augmente et s'annule au-dessus de la température de traitement de 2 000°C ([1]).

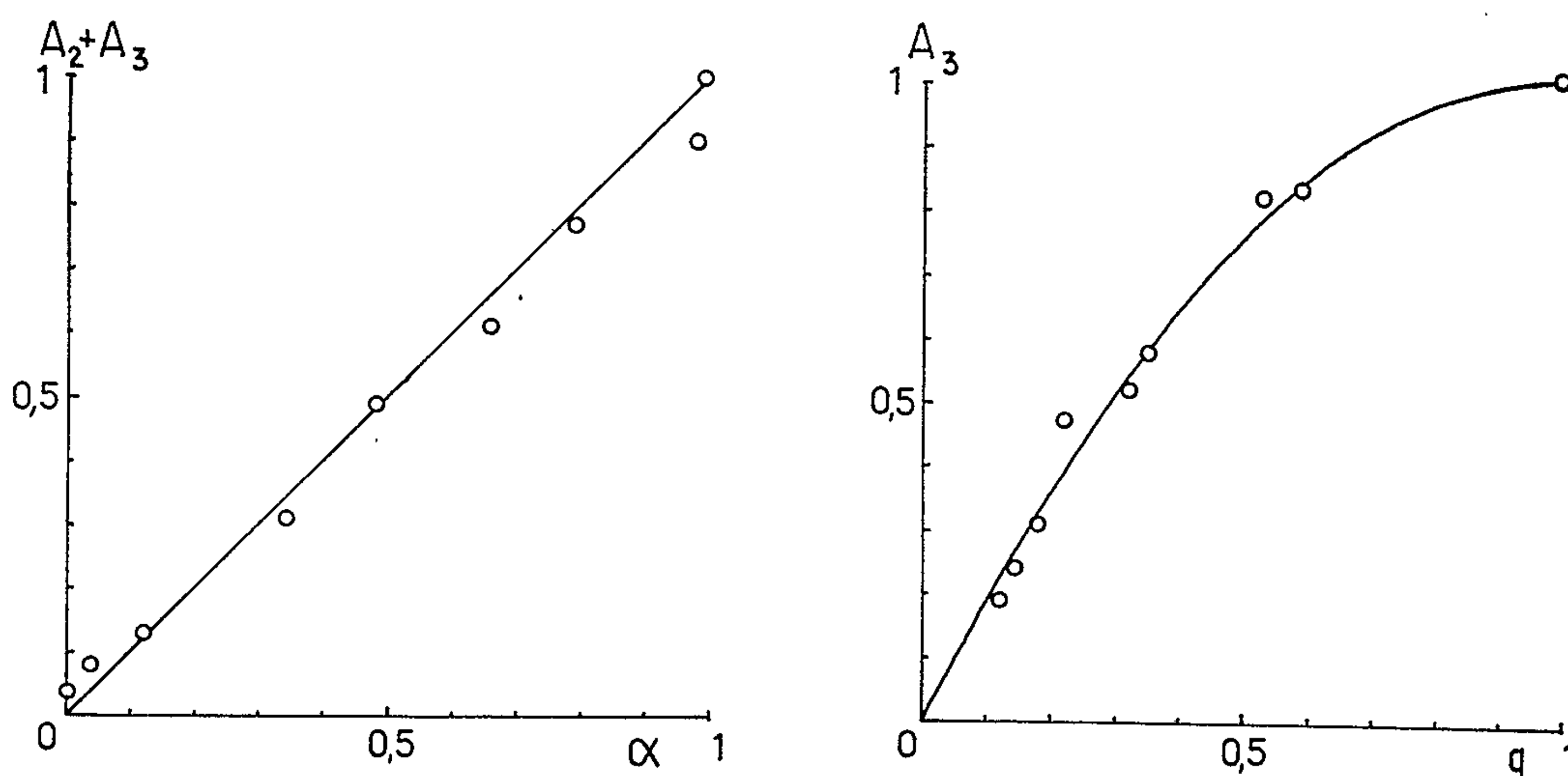
La disparition du constituant C_1 et la variation importante des propriétés magnétiques des carbones se produisent dans le même domaine de température de traitement. C'est, en effet, dans ce domaine, que la faible susceptibilité diamagnétique du carbone de départ croît rapidement pour atteindre la susceptibilité forte, égale à celle du graphite ([2]).

La disparition du constituant C_1 se produit pour l'échantillon marquant le début du palier du diamagnétisme fort. Il est plus remarquable encore, que la courbe obtenue en portant en abscisses la température de préparation des carbones et en ordonnées les taux $(1 - A_1) = A_2 + A_3$, présente une similitude totale avec la courbe obtenue, en portant pour les mêmes abscisses, les valeurs de susceptibilités diamagnétiques moyennes χ_T. Nous pouvons donc conclure que la transformation $C_1 \rightarrow C_2$ marque l'apparition du diamagnétisme de Landau et que les couches C_2 et les couches graphitiques C_3 contribuent identiquement au diamagnétisme global.

En admettant que la contribution à la susceptibilité des différents constituants des carbones soient additives, nous pouvons définir une susceptibilité relative $\alpha = (\chi_T - \chi_0/\chi_{max} - \chi_0)$, où χ_0 est la susceptibilité moyenne du carbone de départ et χ_{max} est celle du graphite. La figure 1 montre que les points obtenus en portant les coefficients α en abscisses et les taux $1 - A_1$ en ordonnées, se placent sur une droite à 45°. L'additivité des contributions au diamagnétisme, des couches de trois espèces, signifie que les interactions entre les couches empilées dans une même particule

sont assez faibles pour ne pas perturber sensiblement leurs structures électroniques internes.

Transformation $C_2 \rightarrow C_3$. — Une couche atomique C_2 semble différer de la couche graphitique par la présence d'impuretés, greffées sur ses deux faces. Ces impuretés seraient constituées, soit par des atomes de carbone interstitiels (peu nombreux), soit par des résidus d'hydrogène (ou par les deux à la fois). La graphitation consisterait alors en un *balayage* des surfaces des couches, s'opérant par tout ou rien, sans qu'il y ait corrélation entre les états des deux faces d'une même couche. Ce schéma découle d'une étude systématique aux rayons X des variations des paramètres d'ordre au cours du processus de graphitation ([3]), ([4]). Les analyses des diagrammes de diffraction permettent de mesurer le taux de graphitation g, défini comme *fraction* de la surface totale des couches élémentaires, ayant subi la transformation de balayage. Les couches modifiées par la graphitation seraient donc de deux espèces :



a. les couches balayées sur les deux faces; leur taux est égal à g^2;

b. les couches balayées sur une seule face; leur taux est égal à $2g(1-g)$.

Il est naturel d'admettre que le nettoyage d'une seule face suffit à rendre la couche accessible à l'oxydation *rapide*. Ceci revient à considérer comme constituant C_3 les couches définies en *a* et *b*. Le taux correspondant A_3 peut s'écrire :

$$A_3 = g^2 + 2g(1-g) = g(2-g).$$

Sur la figure 2 est représentée, en trait plein, la parabole $g(2-g)$. Sur cette même figure sont portées en fonction de g, les valeurs mesurées de A_3 ([1]). On voit que l'accord est satisfaisant.

Nous ne saurions trop insister sur la signification de cet accord. La cinétique de l'oxydation confirme la nouvelle hypothèse sur le mécanisme

élémentaire de la graphitation. Le côté faible de cette hypothèse provenait de ce qu'elle n'était que suggérée par des expériences d'une seule nature (diffraction des rayons X) [3], [4]. En même temps, se trouve légitimée la nouvelle définition du taux de graphitation par le facteur g.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2549.

(2) A. PACAULT, A. MARCHAND, P. BOTHOREL, J. ZANCHETTA, F. BOY, J. CHERVILLE et M. OBERLIN, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 892.

(3) J. MAIRE et J. MERING, *Industrial Carbon and Graphite*, Society of chemical industry, Londres, 1957, p. 204.

(4) J. MERING et J. MAIRE, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 803.

(*Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

GÉOLOGIE. — *Observations sur l'extension des dépôts secondaires de part et d'autre de l'anticlinal de Parthenay.* Note (*) de M. **Jean Gabilly**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Lias inférieur s'étend plus loin qu'on ne le pensait sur le versant Sud-Ouest de la Gâtine de Parthenay. Vers le Nord-Est, la transgression jurassique n'a débuté qu'au Lias moyen, mais il y eut encore une invasion marine au Cénomanien.

Le Terrier du Fouilloux (272 m), point culminant du département des Deux-Sèvres, sépare, en bordure du massif vendéen, deux régions dont l'histoire géologique postpaléozoïque a été nettement différente. Vers le Sud-Ouest, entre le *horst* du Fouilloux et celui de l'Arpatereau, on peut distinguer trois éléments tectoniques de direction sud-armoricaine; ce sont, du Nord au Sud : la dépression de la Vonne, la zone surélevée de la Saisine et la dépression de Clavé. Chacun de ces éléments est subdivisé en plusieurs panneaux séparés par des failles. On y retrouve de nombreux témoins d'une transgression qui s'est développée sur le socle depuis le Lias inférieur jusqu'au Jurassique moyen. En direction du Nord-Est, par contre, depuis l'anticlinal granulitique de Parthenay signalé par G. Mathieu ([1]), jusqu'à Thouars, s'étend une pénéplaine beaucoup moins déformée par la tectonique tertiaire. La transgression jurassique n'y a débuté qu'au Lias moyen et on y retrouve des traces d'une transgression cénomanienne plus importante qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici.

1. *Sur le versant Sud-Ouest de la Gâtine de Parthenay* la transgression de l'Infralias et de l'Hettangien s'est étendue au-delà des limites actuellement admises, en direction de Reffannes et de Clavé. J'ai déjà indiqué ailleurs ([2]), la présence d'arkoses infraliasiques sur le versant méridional du horst du Fouilloux. Dans la dépression de Clavé qui s'étend d'Allonne au bois de Claveaux, le calcaire dolomitique *jaune-nankin*, attribué à l'Hettangien, affleure en différents points entre Saint-Georges-de-Noisné, Saint-Lin, Verruyes et la Boissière. A Clavé et à la Boissière, il est surmonté, comme aux environs de Champdeniers, par une assise de calcaire oolithique blanchâtre, mais il y a lacune du calcaire *caillebotine* du Sinémurien. Près de Clavé et à l'occasion d'un forage à la gare de Mazières, j'ai trouvé, sous le calcaire *jaune-nankin*, les sables et argiles à végétaux de l'Infralias. Sur l'axe surélevé de la Saisine, depuis Vouhé jusqu'à Soudan, il semble, par contre, y avoir lacune complète, ou amincissement extrême, du Lias inférieur. Les grès à Bélemnites du Lias moyen, souvent silicifiés et minéralisés, reposent directement sur le socle cristallin. Dans la dépression de la Vonne, qui va de Beaulieu à Sanxay, l'extension de l'Hettangien et surtout celle de l'Infralias dépassent largement les contours actuels de la feuille de Niort au 1/80 000e. Le calcaire dolomitique *jaune-*

nankin affleure en effet jusqu'aux Touches-Lezay au Nord de Menigoute. Le Lias inférieur silicifié et très réduit (moins de 1 m), avec petits Gastropodes et Lamellibranches, se retrouve sous le Lias moyen, au Sud de Menigoute, jusqu'aux environs de Saint-Germier. Des placages silicifiés analogues s'étendent au Nord-Ouest de Menigoute, dans la vallée de la Vonne, jusqu'à la Chennebaudière. En amont de cette localité, près de Gouziot, le Lias moyen à *Paltopleuroceras* semble directement superposé à des arkoses siliceuses à Végétaux identiques aux arkoses infraliasiques de Menigoute. En remontant encore la vallée de la Vonne, entre Vautebis et Vausseroux, il est ensuite plus difficile de distinguer les arkoses infraliasiques du Lias moyen également silicifié et souvent minéralisé. Au Nord-Ouest de Reffannes, près de l'Ourserie ainsi qu'au Nord-Est, à la Frelaudière et à l'Aumônerie, le Lias, parfois minéralisé en barytine, se présente sous la forme de poudingues siliceux et d'arkoses siliceuses à galets de quartz dont on ne peut dire, en l'absence de fossiles, s'il s'agit de Lias moyen ou d'Infralias. Ce faciès conglomératique se retrouve porté à la cote 238, au sommet de la colline de Montgaudier, à 2 km au Sud-Ouest du Terrier du Fouilloux. Dans le même secteur, près de l'Hopiteau, des argiles jaunâtres du Toarcien à *Variamussium pumilus* Lmk. affleurent à une cote voisine de 230. Elles sont surmontées par une argile rouge à silex, témoin de l'extension ancienne des calcaires à silex du Dogger. Enfin, au Sud-Est de l'Hopiteau, à la Barbotière, on peut observer d'anciennes exploitations de sables à barytine, mal consolidés, représentant vraisemblablement l'Infralias. Dans la cuvette de la Vonne, depuis Sanxay jusqu'à Reffannes, le Lias moyen semble donc recouvrir successivement, en transgression. le Lias inférieur aminci, puis l'Infralias et enfin le socle. La présence de Toarcien daté par des fossiles à une cote voisine de 230 est un argument nouveau en faveur de l'attribution déjà ancienne au Lias des buttes témoins d'Azay-sur-Thouet (cote 227) et d'Allonne (cote 232) ([3]). L'amincissement du Lias inférieur de part et d'autre de l'axe surélevé de la Saisine, ainsi que son absence au sommet de celui-ci, permettent de penser qu'il existait, au même endroit, un haut de fond durant le Lias inférieur.

2. *Au Nord-Est de l'anticlinal de Parthenay*, les transgressions secondaires se sont avancées sur le *glacis de Thouars* décrit par G. Mathieu ([3]). Cette pénéplaine de terrains cristallins se situe d'abord, sur sa bordure occidentale, à une altitude moyenne de 150 m. Puis, au Nord-Est d'une ligne Massais-Soussigny, le socle s'abaisse à 100 m environ et disparait progressivement sous le Lias moyen et supérieur. Les détails de la transgression jurassique ont été donnés ailleurs ([4]), ([5]). Mais la découverte récente de deux buttes cénomaniennes près de Rigné apporte un complément nouveau à l'histoire des transgressions marines dans ce secteur. Au sommet des collines boisées situées à l'Est de Rigné et considérées jusqu'ici comme tertiaires, on observe, en effet, des poudingues et des grès grossiers ferrugineux, à

ciment siliceux, renfermant de nombreux galets de silex. Ce niveau contient des fossiles très difficiles à extraire et entièrement silicifiés : *Exogyra columba* Desh., *var. minor* avec des Bryozoaires encroûtants du type *Menbranipora*. Les parties moyennes et inférieures des buttes montrent des grès et des sables mal consolidés, souvent ferrugineux, mais parfois glauconieux; ceux-ci semblent reposer sur des argiles sableuses et des sables argileux qui forment, cartographiquement, une auréole autour des collines gréseuses. L'ensemble des caractères paléontologiques et pétrographiques de cette formation permet de la rattacher au Cénomanien. Cet étage se retrouve sous le même faciès aux environs de Soussigny et, en blocs épars, sur le Jurassique, en de nombreux autres points de la région. La fréquence des galets de silex dans les poudingues de Rigné montre qu'il y eut une importante phase d'érosion des calcaires à silex du Dogger avant ou pendant le Cénomanien. Enfin, la découverte de fossiles à Rigné confirme l'hypothèse de M. Steinberg qui a envisagé la possibilité d'une extension de la mer cénomanienne bien au-delà des affleurements déjà connus ([6]).

Conclusion. — Les transgressions marines du Secondaire sur l'extrémité méridionale du massif vendéen montrent des variations importantes de part et d'autre de l'anticlinal granulitique de Parthenay. Celui-ci, au moins dans la région étudiée ici, semble d'abord avoir limité vers le Nord-Est l'extension des mers du Lias inférieur. D'après G. Mathieu ([4]) il a ensuite constitué un promontoire continental durant le Lias moyen, le Lias supérieur et le Dogger. Enfin, la transgression cénomanienne venue du Nord-Est ne semble pas l'avoir dépassé.

(*) Séance du 27 novembre 1961.
([1]) *Bull. Cart. Géol. Fr.*, 48, n° 225, 1949, p. 88.
([2]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1541.
([3]) G. MATHIEU, *Bull. Cart. Géol. Fr.*, 51, n° 239, 1953, p. 51-64.
([4]) G. MATHIEU, *Bull, Soc. Géol. Fr.*, (5), 18, 1948, p. 467-491.
([5]) J. GABILLY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1305-1306.
([6]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3024.

(*Institut de Géologie et d'Anthropologie préhistorique, Poitiers.*)

GÉOLOGIE. — *Schéma structural du massif triasico-liasique Maira-Grana dans ses rapports avec les Schistes Lustrés et le massif Dora-Maira (Alpes-Cottiennes).* Note (*) de M. **André Michard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nos levers détaillés dans les Alpes Cottiennes sud-orientales nous permettent d'y distinguer les unités suivantes (carte tectonique hors texte et *fig.* 1) :

— *Unité S :* C'est, pour les unités que nous allons décrire, le socle relatif. Il comporte des termes polymétamorphiques [1], permo-carbonifères, permotriasiques et werféniens [2]. Il est affecté sans doute lui-même d'une tectonique alpine importante. En tout cas, en bordure du massif, des pincées monoclinales de calcschistes *cs*, prasinites ρ, cargneules et calcaires dolomitiques *cd*, indiquent un écaillage important vers le Nord-Est.

— *Unité S' :* C'est un ensemble de quartzites werféniens *qz*, quartzites micacés *qzm* (Néopermien), quartzomicaschistes *qms* (Permo-Carbonifère) avec nombreuses pincées monoclinales du type précédent (*cs*, *cd*). Au Nord de la Varaita cet ensemble tend à se rattacher indistinctement à S dont on peut le considérer comme un écaillage relativement peu déplacé.

— *Unité I :* Elle comporte essentiellement une série calcaro-schisto-dolomitique d'âge Anisien probable, se poursuivant par un Ladinien fossilifère à faciès *villanoviens* (paléogéographiquement austro-alpin) [3]. Sa tectonique interne comporte des plis complexes. Elle repose sur S ou S' par ses différents termes. Vu leur position sous l'unité II, nous considérons comme équivalents à l'unité I la pincée monoclinale *cd* du Val Varaita et les anticlinaux en fenêtres d'Ollasca-Monterosso.

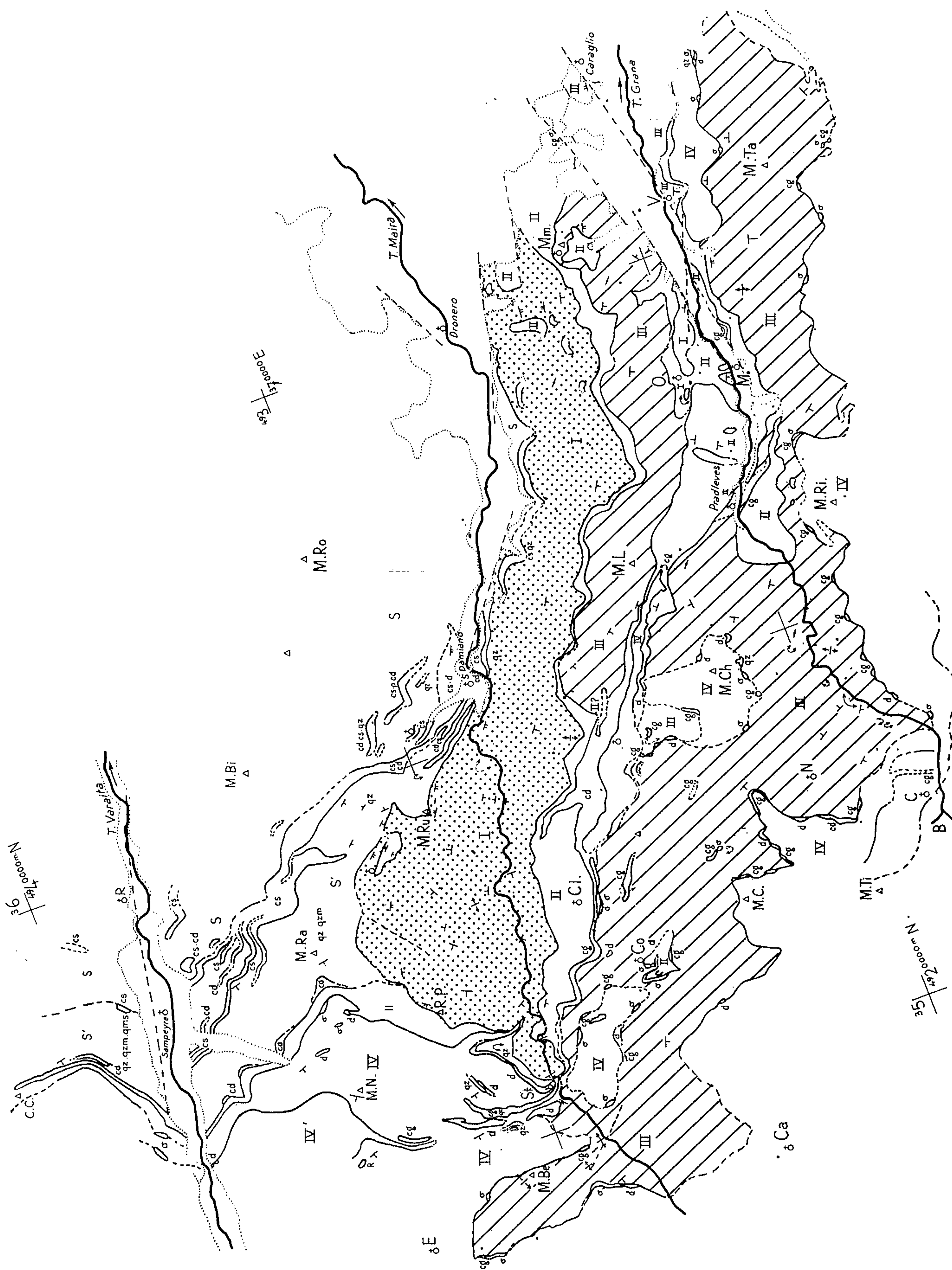
— *Unité II :* C'est un complexe de calcschistes à prasinites s'associant à différents termes siliceux où l'on retrouve un « échantillonnage » presque complet de S et S'.

Cette unité s'observe principalement suivant une écharpe à peu près monoclinale, reposant sur l'unité I, mais tendant à ne plus se distinguer de S' au Nord de la Varaita. Elle s'observe en outre en klippes sur l'unité I et en fenêtres sous les unités supérieures.

— *Unité III :* On peut la considérer comme provenant par écaillage oblique de la même série que I. En effet la série débute ici par un Anisien

Explication de la planche hors texte.

Carte tectonique schématique du massif Maira-Grana et des régions avoisinantes. C, Chiappi; Ca, Canosio; C. C., Cima di Crosa; Cl, Celle di Macra; Co, Combe; E, Elva; M, Monterosso; M. Be, M. Bettone; M. Bi, M. Birrone; M. C., M. Cialm; M. Ch., M. Chialmo; M. L., M. Lombernardo; Mm, Montemale; M. N., M. Nebin; M. Ra, M. Rastcias; M. Ri, M. Ribé; M. Ro, M. Roccere; M. Ru, M. Rubbio; M. Ta, M. Tamone; M. Ti, M. Tibert; R., Rore; R. P., Rocca Pertus; St, Stroppo; V,. Valgrana; autres lettres : *voir* texte. Réseau kilométrique U.T.M., fuseau 32.


A.M. 61
T. Maira
Dronero
T. Grana
Caraglio
T. Varaita
Sampeyre
Pradleves
S. Damiano
M.Ro
M.Bi
M.Ra
M.L
M.Ta
M.Ri.
M.Ch
M.C.
M.Ti
M.Be
M.N. IV
M.Ru
C.C.

terminal-Ladinien identique à celui de I, puis se complète par des termes tous fossilifères, du Carnien au Lias inférieur ([3]), ([4]). Ce dernier passe en continuité parfaite à une série sans fossiles que nous ne définirons donc pour l'instant que par son faciès : calcaires, pélites, brèches plus ou moins fines et grano-classées, composant une sédimentation rythmique bien reconnaissable associée à des calcschistes banaux. Ces faciès se modifient vers l'Est par développement de niveaux gréso-phylladiques, très importants au M. Tamone. Dans toute cette série nous ne connaissons pas de roches vertes.

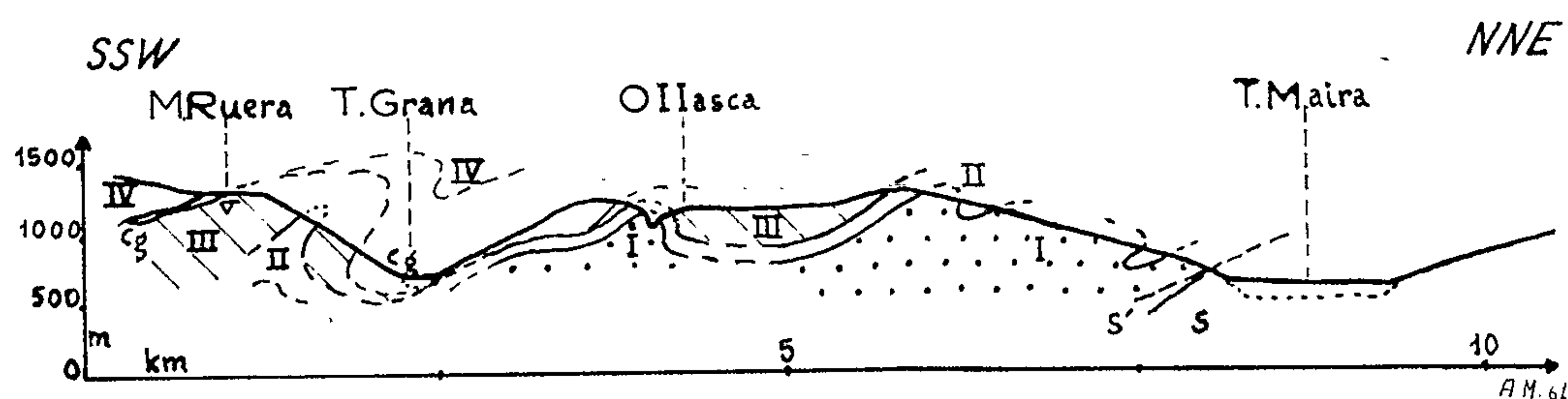


Fig. 1. — Coupe schématique du massif Maira-Grana oriental, passant par Monterosso (Val Grana) et Drobero (Val Maira). Explications dans le texte.

Partout où l'on observe sa base, l'unité III repose sur l'unité II.

— *Unité IV ou des Schistes Lustrés s. str. :* Nous ne connaissons pas de fossiles dans cette unité. Ses faciès permettent de la distinguer généralement des termes post-rhétiens de III : quartzo-phyllades lustrées noires, en grandes masses, associées à des calcschistes massifs eux aussi (tous deux à débit « gneisso-micaschisteux ») et, accessoirement dans les régions que nous avons levées, à des barres de calcaires schisteux clairs. Cette unité ne nous a pas paru contenir de brèches. Beaucoup de celles qui affleurent au voisinage de la zone siliceuse du Briançonnais interne B, comme à Chiappi, pourraient appartenir à une réapparition de l'unité III. Enfin l'unité IV contient avec IV′ toutes les roches vertes de notre région.

Cette unité repose — dans sa masse principale ou ses klippes internes — sur les unités III ou II, par l'intermédiaire d'un coussinet tectonique discontinu où se relaient dolomies *d*, calcaires dolomitiques *cd*, cargneules *cg*, serpentines (amiantifères) σ et quartzites *qz*. L'épaisseur de ce coussinet, variable de 0 à 200 m, est généralement de l'ordre du mètre; aussi est-il souvent caché par le Quaternaire. Lorsqu'en l'absence réelle ou apparente de coussinet, des faciès comparables de III et IV sont rapprochés (calcaires schisteux autour du M. Chialmo, quartzo-phyllades au Sud du M. Tamone, par exemple), l'existence d'un contact anormal (en tireté sur le schéma) ne s'impose que par continuité latérale.

— *Unité IV′ ou du M. Viso :* La terminaison méridionale de sa masse de serpentines et prasinites apparemment en synclinal dans les calcschistes IV est entourée de copeaux de cargneules *cg*, de calcaires rhétiens R et de

dolomies *d*. Cette unité doit donc avoir une certaine indépendance par rapport à IV; des levers complets seraient nécessaires pour le préciser.

En conclusions, toutes préliminaires, nous soulignerons que :

1° Les « passages latéraux » entre Trias supérieur dolomitique et différents termes phylladiques ou micaschisteux [groupés par S. Conti (3) en « série de type Montenotte »] s'expliquent tectoniquement et non par des biseaux stratigraphiques.

2° Les ophiolites du Viso sont indépendantes du Trias Maira-Grana.

3° Les Schistes Lustrés de l'unité supérieure sont indépendants tectoniquement des gisements qui, depuis Franchi (3), en dataient classiquement la base.

4° Des chevauchements présentent donc une importance encore plus grande que ne l'avait pourtant très bien pressenti S. Conti (3); il est vraisemblable que des charriages Nord-Est-Sud-Ouest et rétro-écaillages Sud-Ouest-Ouest-Est sont responsables des structures actuelles.

5° Bien que de nombreuses observations permettent de l'envisager (répartition apparemment disjointe des brèches et des roches vertes, coussinet de chevauchement de IV, existence de l'unité II), on ne peut encore décider si les Schistes Lustrés s. str. (ophiolitifères) sont originaires d'un domaine plus interne que les séries de I et III, ou du même.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) A. MICHARD et P. VIALON, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7), 3, 1961, (sous presse) (cum. biblio).

(2) A. MICHARD, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 228-229.

(3) A. MICHARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1634 et 1810, (cum. biblio.).

(4) STURANI, *Communic.* 61e *Réun. Extr. Soc. géol. Ital.*, 1961, (sous presse).

(*Laboratoire de géologie de l'Ecole Normale supérieure.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur le caractère authigène du rutile dans quelques formations sédimentaires.* Note (*) de MM. **Henri Vincienne** et **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On considère généralement le rutile des roches sédimentaires comme détritique. Or, des formations sédimentaires, comme le minerai de fer de l'Ordovicien de Normandie, nous ont montré que ce minéral pouvait s'y présenter avec des caractères évidents de néoformation. Ceux-ci apparaissent nettement sous le microscope par réflexion : le rutile s'y reconnaît à son pouvoir réflecteur de 0,21-0,25 en lumière blanche, supérieur en moyenne à celui de la magnétite, son polychroïsme distinct, sa forte dureté, ses fines macles polysynthétiques occasionnelles, sa polarisation faible dans des tons gris, que masque plus ou moins une lumière diffuse souvent intense. En outre, la microsonde de Castaing a permis un contrôle de sa détermination et précisé l'absence, dans le minéral, de toute impureté dont la teneur soit égale ou supérieure à 0,2 % [1].

Le rutile est un constituant accessoire habituel à certains niveaux de la série ferrifère ordovicienne de Normandie. A Saint-Rémy, dans la partie supérieure, riche en chlorite, de la couche que les mineurs ont appelée « bleu du toit » [2], les occurences du minéral, quoique dispersées, sont constantes et relativement nombreuses. Le rutile y prend place dans les enveloppes oolithiques. Certaines de ses plages présentent une relative continuité, sur un secteur donné d'une enveloppe, se substituant à plusieurs écailles successives de chlorite; elles interrompent brutalement la trame des zones concentriques sans en déformer l'architecture; elles se présentent donc en auréoles elliptiques dont la forme épouse à peu près la courbure de l'enveloppe. Cette manière d'être rappelle, à la fréquence près, les auréoles métasomatiques de sidérose ou de phosphate antérieurement décrites [3]; mais le rutile y offre généralement une extension plus réduite et une épaisseur plus forte, et l'extrême irrégularité de ses contours, qui recoupent d'indentations répétées les assises concentriques de chlorite, oblitère plus nettement encore la fine zonalité corticale. Cette oblitération atteste le remplacement de la structure primaire oolithique et interdit en même temps de considérer le rutile comme détritique. D'autres plages, localisées aussi dans les enveloppes, recoupent à l'emporte-pièce les assises concentriques, sans perturber en rien l'arrangement des écailles restées chloriteuses. Plus étroites, elles affectent généralement un nombre plus grand de zones successives, et montrent une direction d'allongement quelconque par rapport à la zonalité oolithique, qu'elles interrompent transversalement. Leur tracé général devient souvent presque rectiligne et elles prennent alors un faciès plus ou moins aciculaire. Ici encore, l'évidence d'une métasomatose ne permet pas d'envisager le rutile comme

détritique. D'autres plages, à cheval sur les enveloppes et le ciment, ou bien situées sur le trajet de veinules recoupant toute une partie de la préparation, oolithes comprises, suggèrent aussi d'une façon spectaculaire l'idée d'une authigénèse.

Dans les noyaux, le minéral peut comporter à sa périphérie de minuscules excroissances qui s'insinuent dans les pellicules corticales adjacentes; ce sont même des digitations qui s'avancent dans les écailles de chlorite et parfois s'y prolongent par de fines mouchetures isolées de la masse centrale. Des plages automorphes, dans les noyaux ou le ciment, peuvent être considérés comme des idioblastes.

Tous ces caractères prouvent, sinon une néoformation totale, du moins une authigénèse partielle par accroissement d'éléments primitivement détritiques.

Dans un grand nombre de cas, le rutile étudié se distingue par des caractères particuliers : c'est ainsi qu'il présente des teintes claires de lumière diffuse, correspondant à un minéral très pauvre en solutions solides d'oxydes étrangers, ce qui semble indiquer des conditions de formation à basse température; les contours de ses plages sont généralement capricieux et sinueux, comme ceux des minéraux qui se développent à l'état solide, par diagénèse ou métamorphisme, et qui s'insinuent par de multiples indentations dans les minéraux voisins; enfin il est souvent criblé d'inclusions de chlorite ou bien possède une structure d'agrégat cryptocristallin, qui donne le maximum de réflections internes.

On observe également l'authigénèse du rutile, dans des niveaux sédimentologiquement comparables, riches en chlorite, par exemple au sommet de la couche d'Halouze et dans la formation, assez analogue au « bleu du toit », qui, au sommet de la couche principale de May, surmonte le « minerai taché ». Au contraire, nous n'avons rencontré aucun phénomène comparable dans les niveaux riches en oxyde, comme l'hématite de Saint-Rémy ou celle de May. Il semblerait donc qu'il y ait une liaison entre les paragénèses des minerais chloriteux et l'authigénèse du rutile.

Les minerais oolithiques de Gara Djébilet montrent aussi du rutile authigène, soit en remplacement de noyaux d'oolithes chloriteuses, soit au sein du ciment chloriteux.

C'est également à des processus d'authigénèse qu'on peut rapporter l'origine des grains de rutile, contenus dans les « grès armoricains » de l'Ordovicien inférieur du Calvados, de l'Orne, de la Mayenne et de la Sarthe. Des échantillons de ces grès, prélevés aux environs de Falaise, Domfront, Sées, Alençon, Villaine-la-Juhel, ont fait l'objet d'une étude microscopique de détail. Ce sont des quartzites, formés de grains de quartz jointifs et engrenés, ayant subi des accroissements secondaires. Accessoirement s'y ajoutent quelques phyllites, en minces traînées dans les limites de grains ou en petits amas, ainsi que des granules de feldspath (rare), zircon, tourmaline, anatase et rutile. Ce dernier minéral, décelé par ses

propriétés optiques en lumière transmise, a été contrôlé par ses propriétés en lumière réfléchie et par essais à la microsonde de Castaing. Les grains de rutile, plus ou moins abondants, accompagnés ou non par des grains d'anatase et parfois de zircon, sont généralement liés au contact des grains de quartz, bien que ceux-ci aient subi des accroissements secondaires. Ils débordent parfois ce contact et pénètrent dans les grains contigus de quartz, plus rarement de feldspath. Ils sont souvent en rapport étroit avec les phyllites, qu'ils semblent repousser; leurs formes sont fréquemment anguleuses : angles et pointes coïncident alors avec les limites des grains de quartz voisins, selon lesquelles ils se prolongent parfois, montrant bien que leurs contours sont postérieurs à ces limites et qu'ils ont dû suivre les phyllites intercalées. Certaines de ces plages sont très allongées et affectent parfois des formes digitées, longues et délicates, qui s'insinuent dans les contacts. Les grains de rutile peuvent aussi présenter des formes cristallographiques parfaites et non émoussées, s'entourer de bourgeonnements, se hérisser de fins prismes aciculaires, toutes formes incompatibles avec un transport qui les aurait détruites. Ils peuvent se disposer en chapelets dans les limites de grains de quartz ou constituer de longues traînées sinueuses et obliques à la stratification. Parfois ils renferment des résidus de quartz de même orientation que les grains voisins. Souvent ils sont groupés en amas microcristallins ou forment des plages mûriformes ou crénelées, à cheval sur les contacts du quartz, comme si celui-ci avait été partiellement remplacé par le rutile. Localement les plages de rutile sont entourées ou remplacées par des masses d'impuretés brunâtres et opaques, paraissant de même nature, où seuls quelques grains présentent des traces de polarisation.

Tous ces traits attestent que le rutile des « grès » étudiés est, au moins en partie, authigène, qu'il a pu se développer *in situ* ou se remettre en mouvement dans les limites des grains de la roche. Ses relations avec les phyllites sont flagrantes et rejoignent un des caractères observés dans les minerais oolithiques de Normandie et de Gara Djébilet. Plusieurs auteurs ont insisté sur le caractère régulateur des minéraux phylliteux susceptibles d'échanger leurs bases, d'adsorber ou de libérer certains cations. Le titane pourrait être de ceux-ci et sa concentration à l'état de rutile authigène dans les minerais de fer et autres roches sédimentaires, pourrait provenir de l'action des phyllites.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Essais effectués au « Bureau de Recherches Géologiques et Minières » par MM. Capitant et Phan.

(2) G. Courty. *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 301.

(3) G. Courty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1486.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Sur la dualité d'origine des microséismes d'après les enregistrements d'Abbadia (Basses-Pyrénées).* Note de M. **Pierre Bernard**, présentée par M. Charles Maurain.

Un séismographe vertical faux Galitzine a fonctionné à l'Observatoire d'Abbadia, sous la surveillance de M. Etchegorry, pendant l'automne 1959. Les tempêtes microséismiques enregistrées ont été comparées avec les enregistrements simultanés de Paris (Parc-Saint-Maur) et avec les cartes de la situation météorologique correspondante.

Le 14 décembre une dépression profonde se trouve centrée sur 62°5 Nord, 12° Ouest, et l'amplitude microséismique au Parc-Saint-Maur et à Abbadia atteint son maximum à 12 h T. U. (respectivement 10,8 et 7,8 μ). Le comblement très rapide de la dépression, entre les cartes de 12 h et de 18 h, est accompagné d'une diminution des microséismes dans les deux stations, mais un second maximum d'agitation se produit le lendemain 15 décembre à 20 h à Abbadia (7,1 μ) sans correspondance avec Saint-Maur et sans qu'une perturbation météorologique locale puisse l'expliquer.

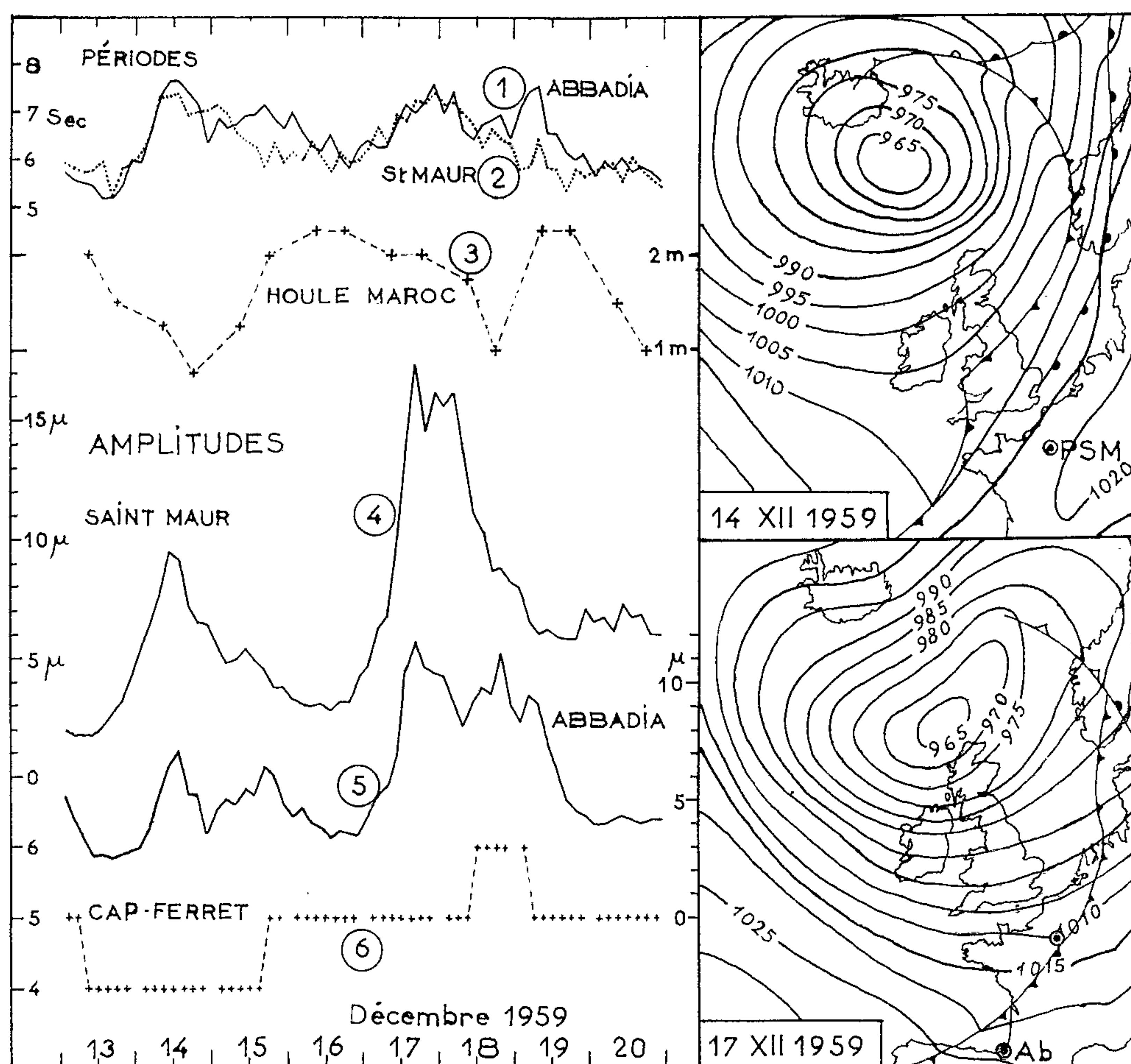
Toutefois une aggravation de l'état de la mer au cap Ferret, le point le plus rapproché d'Abbadia où cette observation est faite régulièrement, se produit simultanément avec ce deuxième maximum qui est donc *provoqué par l'arrivée de la houle* provenant de la dépression, après un trajet de 32 h.

Le phénomène s'est renouvelé le 17 décembre avec une dépression centrée légèrement plus au Sud que la précédente (7° Ouest, 59°5 Nord); l'agitation microséismique correspondante a été la plus forte à Saint-Maur pendant les trois mois étudiés, et de nouveau simultanée à Abbadia avec un maximum aigu à 17 h T. U. (amplitudes 17,7 et 13,4 μ). L'amplitude décroît nettement (à Abbadia avant Saint-Maur) après le passage de la dépression en mer du Nord, et cette décroissance est définitive à Saint-Maur, alors qu'un nouveau maximum est enregistré à Abbadia le 18 décembre à 21 h (12 μ), soit 28 h après le précédent. L'état de la mer s'est encore aggravé au cap Ferret parallèlement avec cette nouvelle activité microséismique.

Les observations de la houle au Maroc montrent, d'autre part, un maximum de hauteur au milieu de la journée du 19 décembre, soit environ 15 h après le maximum d'agitation à Hendaye. La distance du centre dépressionnaire à Hendaye est de 1960 km, compte tenu du détour à l'Ouest de l'Irlande, et sa distance à Casablanca de 2 850 km. Dans l'hypothèse où le maximum de houle part du centre dépressionnaire au moment du maximum microséismique de Paris, les trajets précédents ont été parcourus respectivement en 28 et 43 h, soit aux vitesses apparentes de 70 et 66 km/h, qui sont de

l'ordre de celles que j'avais antérieurement obtenues par une étude statistique ([1]). Leur écart est compatible avec l'incertitude de l'heure du maximum de la houle.

Le résultat principal de ces observations est donc que la station d'Abbadia *ressent successivement et d'une façon presque aussi importante les effets microséismiques de la houle à son origine dépressionnaire et à son arrivée au voisinage de l'Observatoire.* La période des microséismes est, pour ces deux effets, la même ou très peu différente. Le 19 comme le 17 décembre,



Périodes (1), (2) et amplitudes (4), (5) des microséismes à Saint-Maur et Abbadia : moyennes par 3 h des mesures horaires; hauteur de la houle au Maroc, observée à 9 h et 18 h : moyenne des ports de Casablanca et Mehedya (3); état de la mer au cap Ferret, relevé toutes les 3 h (6). A droite : cartes isobariques de la Météorologie Nationale aux moments de l'agitation maximale.

la plus grande période 7,5 s se produit après le maximum d'amplitude dont la période est de 7 s, mais le retard est plus grand le 19 que le 17 car la dépression s'est déplacée entre le maximum d'amplitude et le maximum de période. D'autre part, les périodes à Saint-Maur et à Abbadia s'écartent

nettement l'une de l'autre le 15 et le 19 décembre, confirmant le caractère local des secondes tempêtes d'Abbadia non ressenties à Saint-Maur.

On pourrait objecter que l'hypothèse de l'origine centre-dépressionnaire de l'agitation à Saint-Maur n'est pas évidente; cependant le maximum d'amplitude du 17 décembre est noté simultanément dans d'autres stations, en particulier à Monaco à 18 h, et Averroes à 17 h : il est improbable qu'une localisation côtière de l'origine de l'agitation à Saint-Maur puisse se retrouver identique dans les autres stations citées. De plus, l'allongement de l'intervalle du 14 décembre (32 h au lieu de 28 h) s'accorde bien avec la position 3° plus au Nord du centre de la dépression.

(1) P. BERNARD, *Ann. Inst. Phys. Globe Paris*, 19, 1941, p. 38.

(*Institut de Physique du Globe, Paris*, et *Observatoire Abbadia.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Un procédé d'étude des cristaux de glace atmosphériques par sondage optique.* Note de M. **Jean Dessens**, présentée par M. Charles Maurain.

L'observation d'un phénomène de réflexion par les cristaux de glace atmosphériques suggère une nouvelle méthode de sondage optique de la phase glace dans l'atmosphère.

L'examen des cristaux de glace contenus dans les nuages naturels indique qu'un nuage de glace est toujours composé, au moins partiellement, de cristaux présentant des faces planes (1). Une orientation préférentielle de ces cristaux, si elle existe, doit donc permettre dans certains cas l'observation de phénomènes de réflexion relativement intenses. Il en est bien ainsi puisque, lorsque les conditions d'observation dans un nuage de glace sont satisfaites, l'apparition de colonnes solaires est fréquente (2).

Le but de cette Note est de montrer que la réflexion de la lumière par les cristaux de glace permet la détection de ces cristaux dans l'atmosphère grâce à l'utilisation d'une source terrestre suffisamment intense.

L'observation du phénomène qui va être décrit a été faite au cours d'une mission effectuée avec l'appui du Comité d'Action Scientifique de Défense Nationale à l'occasion de l'incendie du puits de gaz naturel de Gassi-Touil 2, au Sahara. Cet incendie se caractérise optiquement par une flamme de 140 m de long sur 30 m de diamètre moyen; cette flamme constitue une source lumineuse d'une intensité exceptionnelle : ainsi, à la base de la Société Copefa distante de 9,6 km, l'éclairement est le même que celui d'une lampe à incandescence de 40 W située à 3 m.

Du 22 au 24 novembre 1961, des cirrus couvraient le ciel de la région d'observation (halo de 22° fréquent dans la journée). Le 22, après la tombée de la nuit, une image très nette de la flamme apparut aux observateurs de la base de la Société Copefa. Cette image était de nouveau visible le 23 à partir de 18 h (T. U.). Les coordonnées de l'image purent être relevées à l'aide d'un théodolite. Il a été trouvé que cette image, parfois allongée en direction de l'incendie, mais de largeur constante, a un azimut fixe qui est rigoureusement celui de la flamme; la longueur de l'image varie assez rapidement avec le temps, de sorte que l'image peut apparaître sous la forme d'un court tiret lumineux, d'une trainée ou parfois même de plusieurs tirets (images dédoublées).

Les mesures de site ont donné :

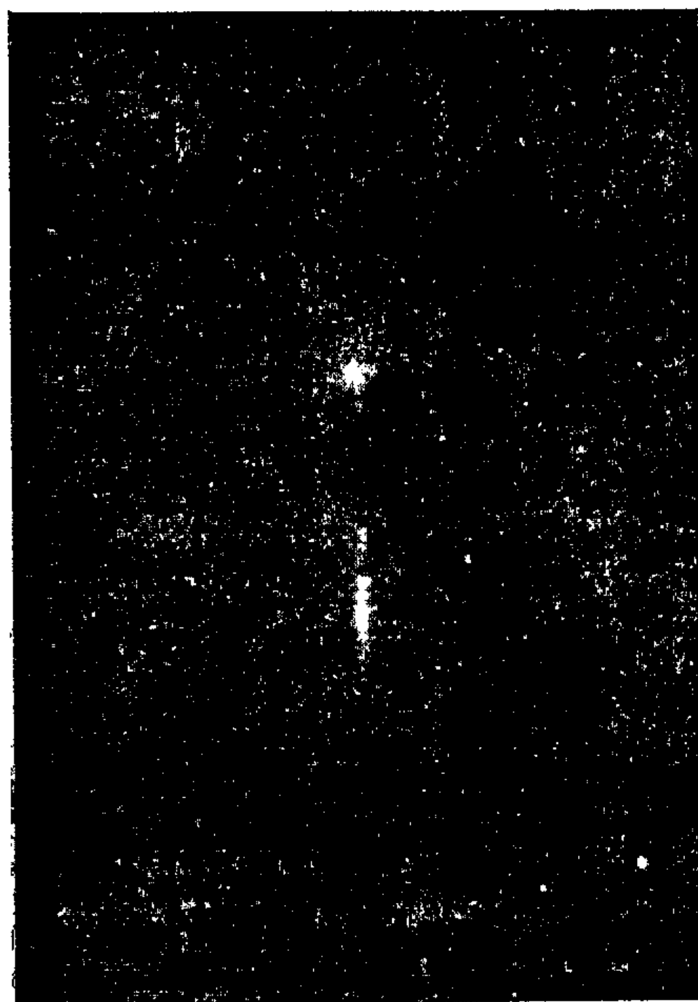
18 h 07 m : une image isolée à 51 G;

18 h 13 m : une image isolée à 55 G plus une traînée de 54 à 50 G (*figure*);

18 h 20 m : un tiret de 49 à 51 G.

L'observation de l'image est interrompue pendant le passage de nuages moyens (altocumulus) vraisemblablement constitués par des gouttelettes. L'image est donc bien due à la réflexion sur les faces planes horizontales des cristaux de glace. Il n'y a pas de balancement des cristaux, car l'image n'est jamais élargie par rapport à ce qu'elle devrait être s'il y avait un miroir à la place des cirrus; et il est improbable que le balancement n'ait lieu qu'autour d'une seule direction, celle perpendiculaire à la direction de la traînée, direction précisément identique à la direction flamme-observateur.

A l'aide d'un verre polaroïd on a remarqué que la lumière réfléchie paraît totalement polarisée; ceci n'est pas anormal, car l'incidence brewstérienne (59 G pour la glace) est presque réalisée.



Aspect de l'image à 18 h 13 m. La tache correspond à des cristaux de glace situés à 5 820 m d'altitude, et la traînée à des cristaux se répartissant entre 5 640 et 5 000 m. (Photographie : H. Dessens; pose : 1 s.)

Assimilant ainsi les cristaux de ces cirrus à des miroirs horizontaux superposés, nous obtenons les altitudes suivantes :

18 h 07 m : mince couche à 5 150 m;

18 h 13 m : mince couche à 5 820 m et couche s'étendant de 5 640 à 5 000 m;

18 h 20 m : couche s'étendant de 5 150 à 4 840 m

(ces résultats tiennent compte de l'altitude du lieu d'observation : 200 m).

Il semble que l'étude de ce phénomène mérite d'être poursuivie, soit sur place, à Gassi-Touil; soit en tout autre lieu ou, à défaut d'une source d'intensité suffisante, on disposerait d'un projecteur envoyant un pinceau lumineux

étroit, mais de direction variable dans un plan vertical, l'observateur étant situé dans ce même plan vertical à une dizaine de kilomètres du projecteur.

Par l'étude de ce phénomène, on peut espérer obtenir sur les nuages de glace certaines données telles que : altitude de formation ou de fusion des cristaux; apparition et évolution des couches de cirrus, avec possibilité d'application à la prévision; peut-être même, concentration en cristaux dans des nuages mixtes (eau et glace).

(1) H. WEICKMANN, *Die Eisphase in der Atmosphäre*; U. NAKAYA, *Snow crystals*.

(2) E. ALBY, *Bull. Obs. Puy-de-Dôme*, n° 2, 1953, p. 51-54.

(*Centre National de la Recherche Scientifique, Observatoire du Puy-de-Dôme.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la nature de l'organe appelé tige ou pédoncule chez les Carpoïdes Cornuta et Mitrata.* Note (*) de M. **Georges Ubaghs**, transmise par M. Paul Fourmarier.

L'organe appelé généralement tige ou pédoncule chez les Carpoïdes Cornuta et Mitrata représente en réalité une sorte de bras; il est donc sans rapport morphologique et fonctionnel avec la tige des Pelmatozoaires. L'auteur l'interprète comme le support endosquelettique d'un prolongement tentaculifère de l'hydrocoele et lui assigne pour premier rôle la capture de la nourriture. Cet organe marque l'extrémité antérieure de l'animal; il convient dès lors, dans les figures, de l'orienter vers le haut et non vers le bas.

La thèque aplatie des Carpoïdes se prolonge par un appendice articulé traditionnellement considéré comme offrant la signification morphologique d'une tige, bien que certains auteurs aient mis en doute sa stricte homologie avec la tige des Pelmatozoaires et que d'aucuns lui aient prêté des fonctions autres que celles normalement assignées à la tige de ces derniers.

L'examen comparatif d'un grand nombre de Carpoïdes m'a conduit à formuler une interprétation de cet appendice radicalement différente de celle que je viens de rappeler. Elle ne concerne toutefois, il est important de le souligner, que les Carpoïdes appartenant aux ordres des Cornuta et des Mitrata.

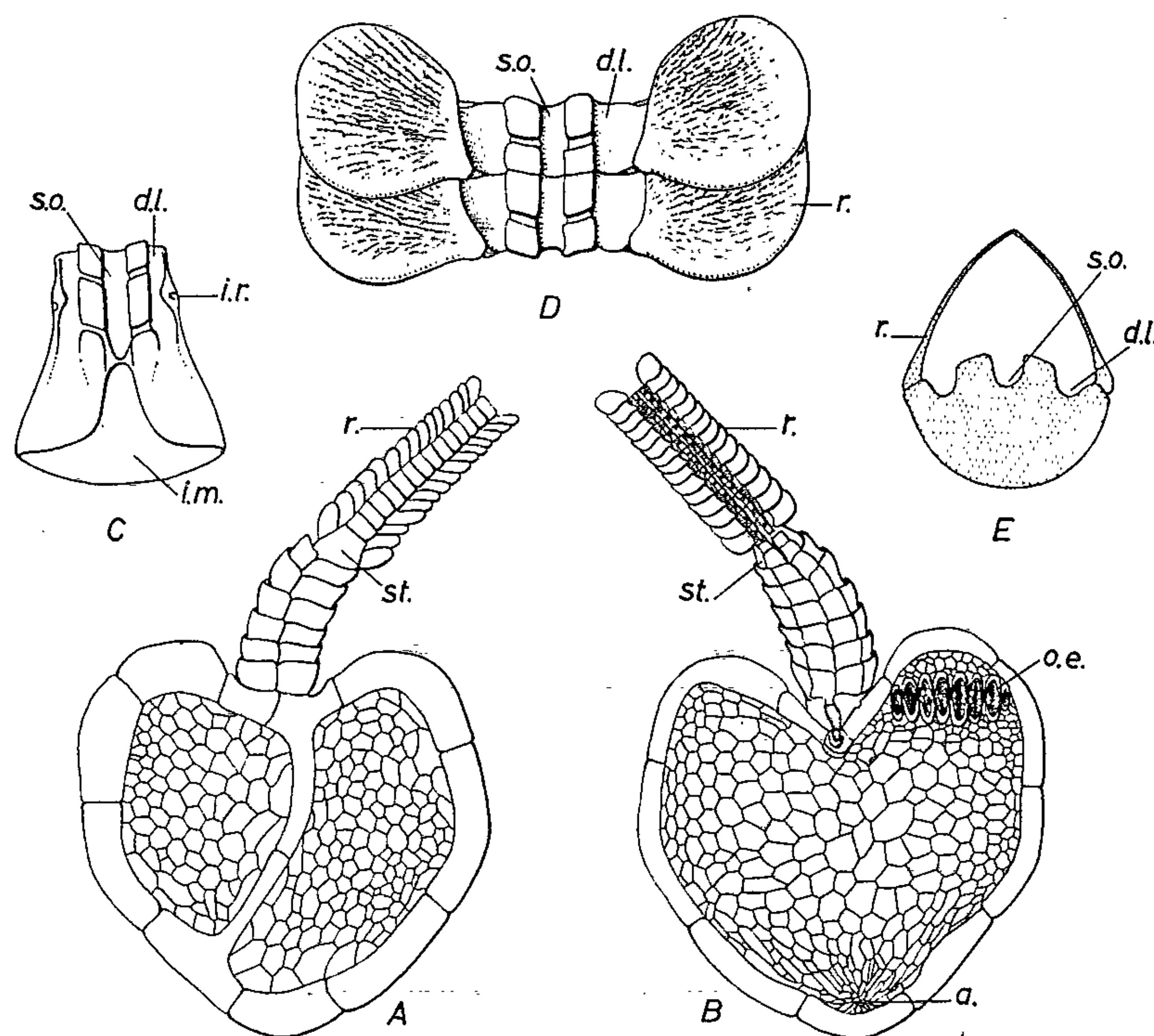
Je préciserai, tout d'abord, les traits principaux de la structure dont il est ici question et qu'on a diversement appelée tige, pédoncule, colonne, stèle ou même queue, en me basant sur l'étude d'un Cornuta de l'Ordovicien inférieur (Trémadocien supérieur et Arénigien inférieur) du département de l'Hérault, *Phyllocystis blayaci* Thoral (*fig.* A et B).

L'appendice articulé de cette espèce comprend trois parties : 1° une partie proximale large et creuse, protégée par des anneaux endosquelettiques télescopiques; 2° une pièce intermédiaire tronconique (stylocone) et 3° une région distale relativement étroite comportant une unique série d'articles placés bout à bout et pourvus chacun d'une paire de plaques de recouvrement.

On compte généralement six anneaux dans la partie proximale, tous formés de quatre pièces, symétriquement disposées par rapport au plan de symétrie de l'organe : deux grandes et deux petites. Les deux grandes se rejoignent à la face inférieure (celle tournée vers le substratum sur lequel reposait l'animal) par une suture disposée suivant le plan de symétrie; elles protègent la face inférieure et la totalité des faces latérales. Les deux petites ne couvrent que la face supérieure et leur suture commune coïncide avec le plan de symétrie.

La pièce intermédiaire ou stylocone (*fig.* C), par sa forme en entonnoir, entraîne une importante réduction du diamètre de l'organe. Aucun canal axial ne la perfore. Sa face proximale est évidée; j'interprète ce creux

comme l'insertion distale de muscles qui, logés dans la partie proximale, actionnaient sans doute l'organe. Sa face inférieure est régulièrement arrondie. Sa face supérieure, dont le bord proximal présente, en son milieu, une profonde échancrure, porte une gouttière longitudinale médiane, limitée par des bords saillants et flanquée, de part et d'autre, par une dépression allongée. En deux points, les bords de la gouttière sont interrompus par de brefs chenaux obliques qui la mettent en communication avec les dépressions latérales. Des plaquettes, dont certaines mobiles, recouvraient la face supérieure.



Phyllocystis blayaci Thoral. — A, face inférieure (G × 2,5); B, face supérieure (G × 2,5); C, stylocone, face supérieure (G × 6); D, aulacophore, face supérieure de deux articles distaux (G × 17,5); E, aulacophore, section transversale de la région distale (G × 17,5); Explication des lettres : a, anus; d. l., dépression latérale; i. m., insertion musculaire; i. r., articulation d'une plaque de recouvrement; o. e., organe elliptique; r, plaque de recouvrement; s. o., sillon oral ou longitudinal médian; st., stylocone.

La région distale, trois fois plus longue environ que les deux autres réunies, offre, à son début, un diamètre égal à celui de la face distale du stylocone. A partir de ce point, elle se rétrécit peu à peu vers son extrémité libre. Une seule série d'articles hémicylindriques imperforés (sans canal axial) la compose. Sa face inférieure est arrondie. Sa face supérieure (*fig.* D) porte, en son milieu, une gouttière longitudinale surélevée, qui prolonge celle du stylocone, et, au niveau de chaque article, deux dépressions, l'une à droite l'autre à gauche, en relation avec la gouttière médiane par de courts chenaux, transverses ou obliques. Enfin, à chaque article, s'articule

une paire de plaques mobiles qui, lorsqu'elle se rejoignaient par dessus, couvraient, comme d'un toit, la face supérieure rainurée (*fig.* E). Ce sont les plaques de recouvrement mentionnées plus haut.

Telle est l'organisation générale de l'appendice articulé de *Phyllocystis blayaci*. Cette organisation existe chez tous les Cornuta décrits et, pour l'essentiel, chez *Mitrocystites*, *Mitrocystella*, *Peltocystis*, *Placocystites*, c'est-à-dire chez les Mitrata où j'ai pu l'analyser avec quelque détail. En particulier, seule une méconnaissance de la structure du stylocone a pu laisser croire que cette pièce différait, sinon par des caractères secondaires, dans ces deux ordres de Carpoïdes. Chez les uns comme chez les autres, elle appartient morphologiquement à la portion distale de l'organe et résulte probablement de la différenciation du premier article (ou des premiers articles coalescents ?) de cette région.

Quelle signification convient-il d'accorder à l'appendice articulé que je viens de décrire ? Il me paraît que la gouttière longitudinale médiane courant à sa face supérieure, flanquée de dépressions latérales et protégée par des plaques de recouvrement mobiles, devait abriter, du vivant de l'organisme, quelque prolongement tentaculifère tel que seul l'appareil hydrocœlien en produit chez les Echinodermes. S'il en est ainsi, l'appendice articulé des Mitrata et des Cornuta ne peut plus être assimilé à une tige — ni sur le plan de la morphologie ni sur celui de la fonction — mais bien plutôt à une sorte de bras servant à recueillir la nourriture et à l'acheminer vers la bouche. Il serait prématuré, toutefois, de le tenir pour homologue du bras crinoïdien ou du brachiole cystoïdien, bien que, sans doute, il participe de leur nature et qu'il ait dû jouer, dans l'économie de l'organisme, un rôle probablement équivalent. Son organisation propre et le fait qu'il est unique invitent à lui réserver une désignation particulière : le terme d'*aulacophore* (littéralement : qui porte un sillon), proposé ici, paraît adéquat.

Dans cette perspective nouvelle l'aulacophore des Cornuta et des Mitrata indique l'extrémité antérieure du corps, tandis que l'extrémité opposée est marquée par la présence d'un orifice toujours aisément repérable, l'anus. L'absence d'une ouverture externe qu'on puisse, avec une égale certitude, attribuer à la bouche s'explique par la localisation de celle-ci à la base de l'aulacophore, donc à l'intérieur de la thèque. Cette orientation morphologique (qu'il conviendrait de marquer dans les figures en plaçant l'aulacophore vers le haut et non vers le bas, comme on l'a fait jusqu'ici) correspondait à l'orientation réelle, comme le prouvent notamment le profil longitudinal du corps chez tous les Mitrata et tous les Cornuta et l'incurvation vers la thèque (et non vers la pointe de l'organe) des épines médianes que portent généralement le stylocone et les premiers articles distaux des Mitrata. Quant aux implications théoriques de l'interprétation que je viens rapidement d'esquisser, elles feront l'objet de travaux ultérieurs.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(*Laboratoire de Paléontologie, Université de Liège.*)

MYCOLOGIE. — *De l'existence de « spores levuriformes » formées sur le mycélium d'une Ustilaginale :* Sorosporium melandryi *Sydow.* Note (*) de Mme **Jeannine Zieglé**, présentée par M. Roger Heim.

La sporée du *Sorosporium melandryi* Sydow produite dans les bourgeons floraux du *Melandryum album* (Mill.) Garcke contient constamment à la fois des chlamydospores caractéristiques du genre et des « spores levuriformes ». La culture *in vitro* de ces spores aboutit à leur reproduction. De même, celle du mycélium prélevé dans les tissus vivants de plantes parasitées par *S. melandryi* aboutit à reproduire ces petites spores.

Le genre *Sorosporium* Rudolphi [1] appartient à l'ordre des Ustilaginales. Pour la plupart des espèces qu'il renferme la fonction parasitaire se traduit, aux dépens de la plante-hôte, par l'apparition de tumeurs le plus souvent localisées aux bourgeons floraux.

Dans le genre *Sorosporium*, créé en 1829 [2] avec comme espèce type le *Sorosporium saponariæ*, Sydow décrit le *Sorosporium melandryi* sur *Melandryum album* (Mill.) Garcke.

C'est cette espèce qui a servi de matériel d'étude.

Depuis 1954, à la suite de transmissions expérimentales du *S. melandryi* issu de *M. album* à d'autres *Melandryum* ou *Lychnis*, notamment *Melandryum silvestre* (Schkuhr) Roehl., *Melandryum divaricatum* (Rchb.) Fenzl et *Lychnis Haageana* (hyb. hort. Vilm.), nous avons été conduite à l'examen systématique de tout échantillon de *S. melandryi* trouvé en nature ou récolté à titre expérimental, ainsi qu'à la mise en germination de toute sporée recueillie.

Ces examens nous ont révélé la présence constante, en mélange avec les chlamydospores groupées en glomérules, de petites spores allantoïdes ou subsphériques, très souvent en forme de goutte, mesurant en moyenne : $5,5 \times 3,1\ \mu$.

De telles spores n'ont pas jusqu'à ce jour été signalées. Leur fréquence dans une sporée mûre, recueillie à l'ouverture du bouton floral, est d'environ 25 petites spores pour 100 chlamydospores.

Leur recherche dans des échantillons d'herbier récoltés depuis 1906 en France, Allemagne, Hongrie, Suisse, a donné des résultats constamment positifs [3].

Le fait que nous n'ayions jamais retrouvé ces spores à l'intérieur de fleurs saines ni de fleurs parasitées par d'autres champignons [en particulier l'*Ustilago violacea* (Pers.) Roussel] met en doute l'hypothèse d'un parasite ou saprophyte banal des fleurs de *Melandryum*.

Par ailleurs, nous n'avons jamais observé l'altération morphologique du mycélium du *Sorosporium*, ni la présence dans les glomérules d'un mycélium d'aspect différent, ce qui éloigne, sans toutefois l'éliminer complètement, l'hypothèse d'un hyperparasite.

Il nous a donc paru nécessaire de préciser l'origine de ces spores et leur relation génétique possible avec le *S. melandryi*.

Depuis longtemps les auteurs ont envisagé l'existence de formes conidiennes chez certaines Ustilaginées. Pour ne citer que quelques exemples :

Hanna (1929) (4) sur l'*Ustilago maydis* obtient dans des conditions définies la formation de petites spores; Liro (1938) (5) admet comme probables, sinon prouvées, les relations entre de nombreux *Entyloma* et des formes conidiennes décrites dans les genres : *Cylindrosporium*, *Fusidium*, *Entylomella*, *Rhombiella;* Denise Grouet (1958) (6) met en évidence la parenté de spores fusiformes et de spores en croissant avec le mycélium de l'*Entyloma dahliæ* Sydow, sans toutefois établir avec certitude un cycle d'infection, confirmant ainsi un fait signalé par Ward en 1887 (7).

Notre étude a consisté en l'examen et la culture *in vitro* de :

1° la sporée récoltée à l'ouverture du bouton floral et conservée pendant des temps différents, principalement : 3 ans, 10 mois, 30 jours, 12 jours. Cette sporée est alors constituée d'un mélange de chlamydospores et de spores levuriformes.

2° la sporée en voie de différenciation dans le bouton floral de 5 mm de long. Les glomérules, caractéristiques du genre, présentent alors une partie centrale où commencent à se différencier des chlamydospores et une partie périphérique hyaline, mycélienne, à bourgeonnement levuriforme. De nombreuses spores levuriformes sont présentes.

3° Le mycélium prélevé aseptiquement dans les tissus de plantes malades, avant l'apparition de la différenciation florale. Le mycélium est alors localisé sous forme de pelotons intracellulaires dans les méristèmes des bourgeons axillaires et dans le parenchyme cortical du collet de la plante.

Les résultats ont été les suivants :

— Les chlamydospores germent *in vitro* avec un taux ne dépassant pas 3 % par un mycélium quelquefois ramifié et émettant très exceptionnellement une ou deux sporidies. Leur vitalité est de l'ordre d'un an. Le taux maximal de germination est obtenu après 30 jours de conservation.

— Les spores levuriformes germent dès leur formation et massivement (90 %). Leur vitalité ne dépasse pas 30 jours. Leur culture *in vitro* aboutit en 15 jours à des colonies superficielles de quelques millimètres de diamètre, crustacées, dont la couleur varie du pourpre au brun violet selon les milieux, diffusant abondamment leur pigment dans la gélose.

Elles reproduisent par bourgeonnement des microspores qui reproduisent elles-mêmes ces colonies mycéliennes.

— Le mycélium prélevé dans les tissus de plantes malades autres que les ébauches florales aboutit à la formation *in vitro* de colonies strictement identiques à celles décrites au paragraphe précédent et capables de reproduire des « spores levuriformes ».

Il nous est donc possible d'affirmer que les « spores levuriformes » observées en nature sont issues du mycélium parasite initiateur de tumeurs.

A la lumière des travaux de J. J. Christensen [8] sur les souches monosporidiales de l'*Ustilago zeæ* (Beckm.) Ung. on est en droit d'envisager que la forme « spores levuriformes » que nous observons est la manifestation du mycélium de *S. melandryi* sous un état caryotique différent de celui qui donne naissance aux chlamydospores.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) K. A. RUDOLPHI, *Linnæa*, 4, 1829, p. 116.
(2) H. SYDOW, *Annales mycologici*, 302, 1934, p. 286.
(3) Herbier du Muséum, Paris (Cryptogamie). Herbier G. Viennot-Bourgin.
(4) W. F. HANNA, *Phytopathology*, 19, 1929, p. 415-442.
(5) J. I. LIRO, *Die Ustilagineen Finnlando*, 1938, 2 tomes, Helsinki.
(6) D. GROUET, *Rev. Path. végét.*, 1958, p. 217-226.
(7) H. M. WARD, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B 178, 1887, p. 173-185.
(8) J. J. CHRISTENSEN, *Phytopath. Zeitschr.*, 4, nº 2, 1931, p. 188.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Néoformation possible de dictyosomes et de mitochondries chez le proembryon cœnocytique du* Pinus Laricio *Poir.* (*var.* austriaca). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours du développement du proembryon du *P. Laricio*, un néocytoplasme s'organise progressivement à partir du nucléoplasme du zygote. Les dictyosomes s'y formeraient par confluence et aplatissement de vésicules. Les mitochondries proviendraient de l'évolution de certaines vésicules de grande taille.

La majorité des cytologistes a considéré, pendant longtemps, la néoformation de mitochondries et de dictyosomes comme improbable, sinon impossible. Mais les études faites en microscopie électronique ont remis en question cette attitude et, aujourd'hui, la formation *de novo* de ces organites dans les cellules végétales est envisagée comme un processus très plausible [R. Buvat ([1])].

Les observations présentées dans cette Note sont relatives à certains aspects de l'évolution structurale du « néocytoplasme » chez le proembryon du *Pinus Laricio*. Elles apportent des arguments en faveur d'une néoformation possible de dictyosomes et de mitochondries.

Nous rappellerons tout d'abord que pendant et après la première mitose du zygote, l'abondant nucléoplasme de l'œuf ne se mêle pas au cytoplasme du gamète femelle (*fig.* 1). Cet ancien suc nucléaire s'organise progressivement et contient finalement tous les constituants d'un cytoplasme banal. Pour cette raison, cet ancien nucléoplasme a été appelé « néocytoplasme ».

Devant ces faits on doit se demander si les organites apparus dans le néocytoplasme résultent d'une néoformation véritable ou s'ils proviennent de la prolifération d'éléments venus du cytoplasme maternel voisin. Pour répondre à ces questions, l'organisation du néocytoplasme a été étudiée aux diverses phases du développement du proembryon.

Explication des figures.

Fig. 1. — Proembryon à deux noyaux : cytoplasme maternel (c. m.) et néocytoplasme (néo). Un des deux noyaux est visible à droite de la photographie (N) (G × 3 400).

Fig. 2. — Microvésicules (flèche) et vésicules à contenu dense (double flèche) dans le néocytoplasme d'un proembryon à deux noyaux (G × 33 000).

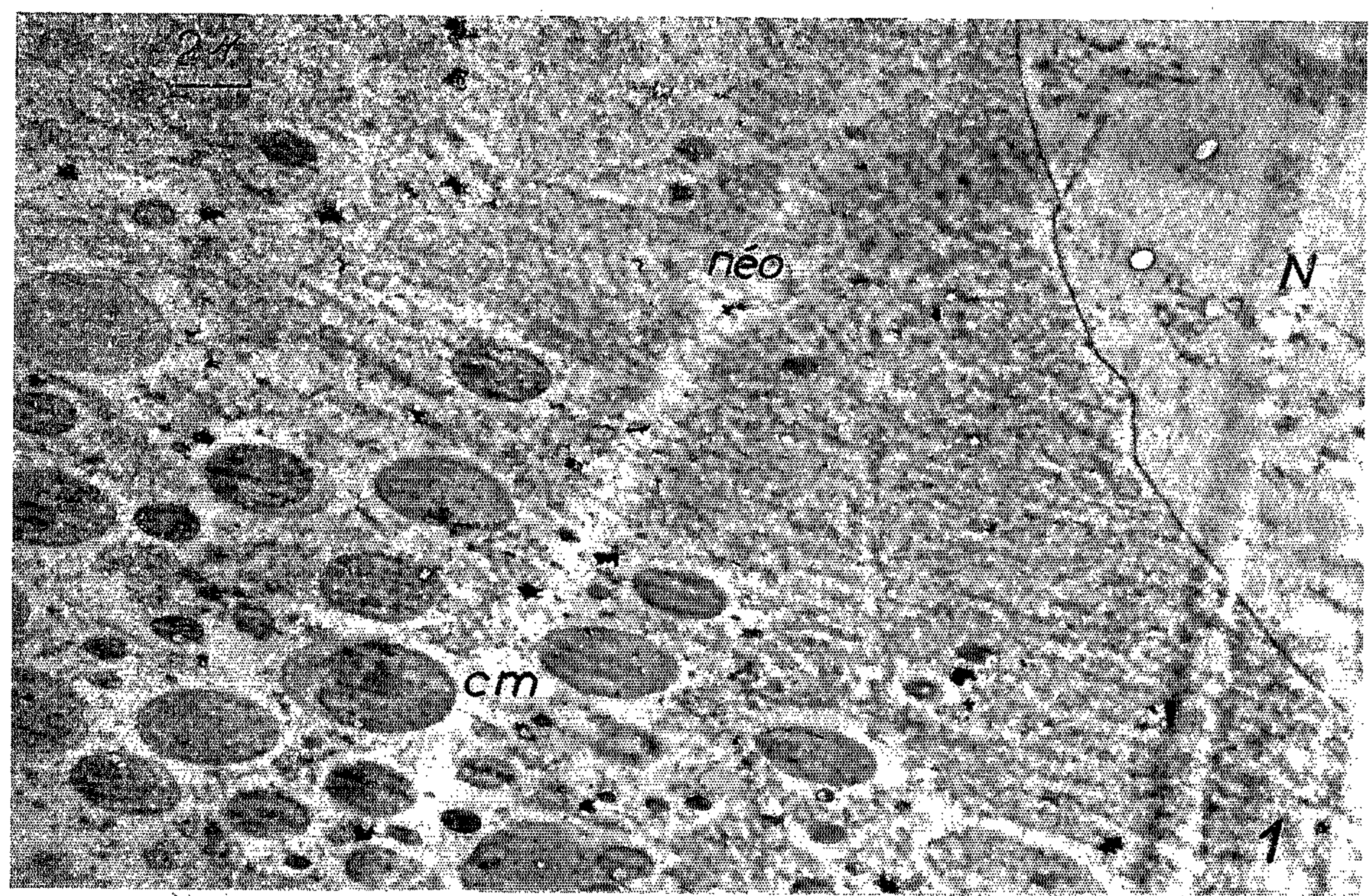
Fig. 3. — Vésicule à contenu dense présentant un granule osmiophile (G × 76 000).

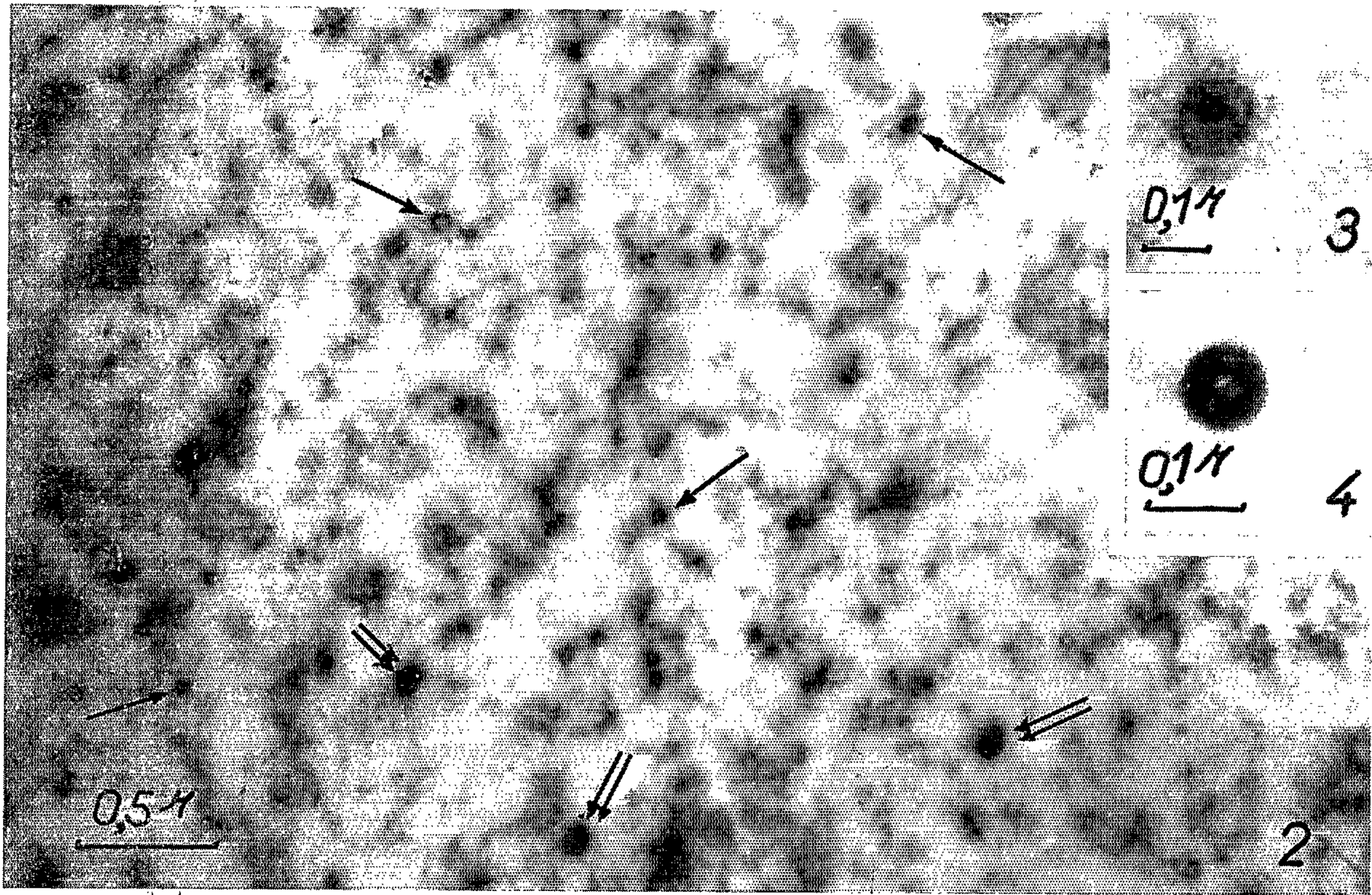
Fig. 4. — Granule osmiophile de grande taille observé à un fort grossissement (G × 116 900).

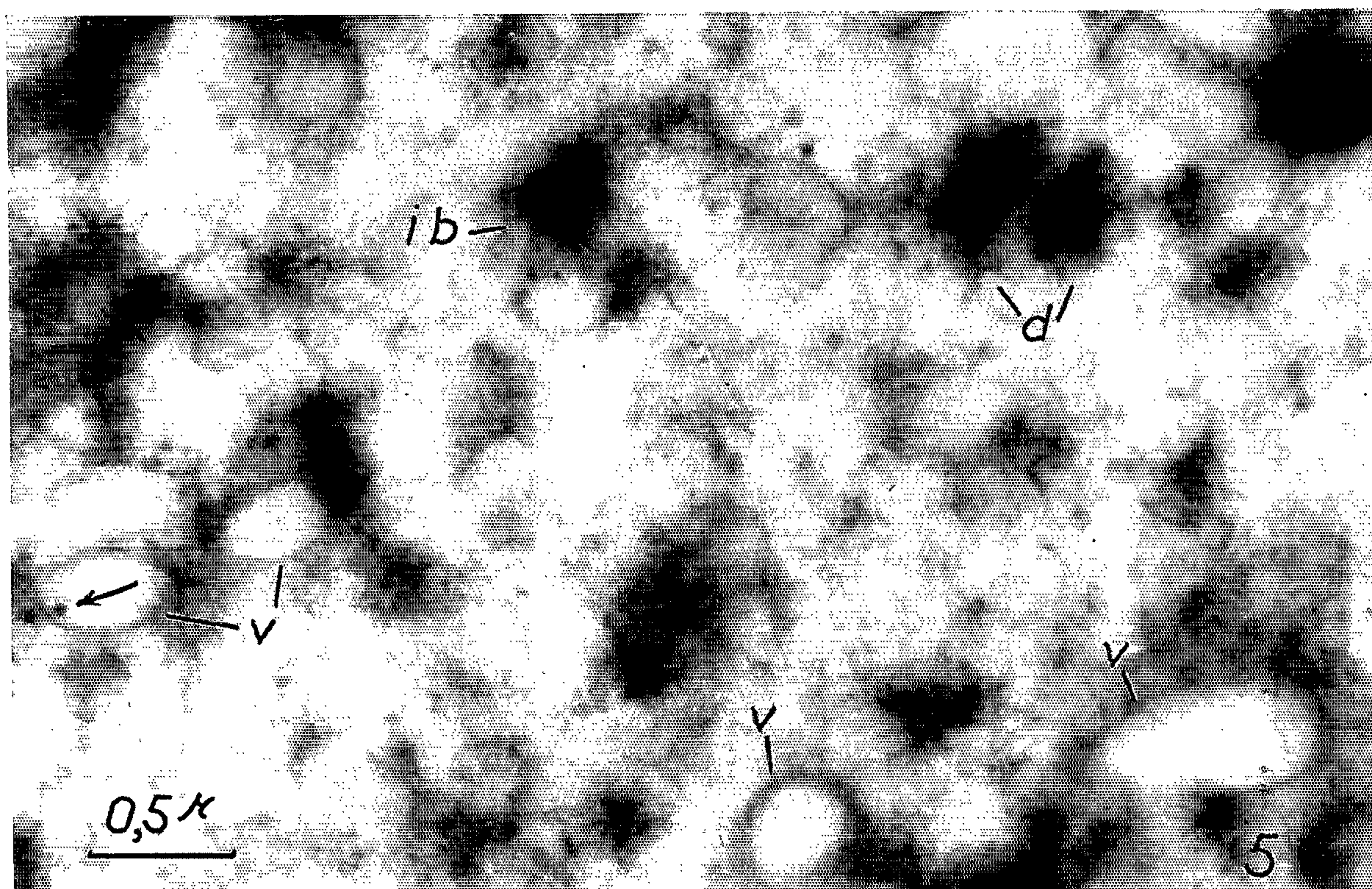
Fig. 5. — Néocytoplasme d'un proembryon à deux noyaux contenant de grandes vésicules (v), des inclusions basophiles (i. b.) et deux dictyosomes (d). La flèche indique un granule osmiophile dans une vésicule (G × 33 000).

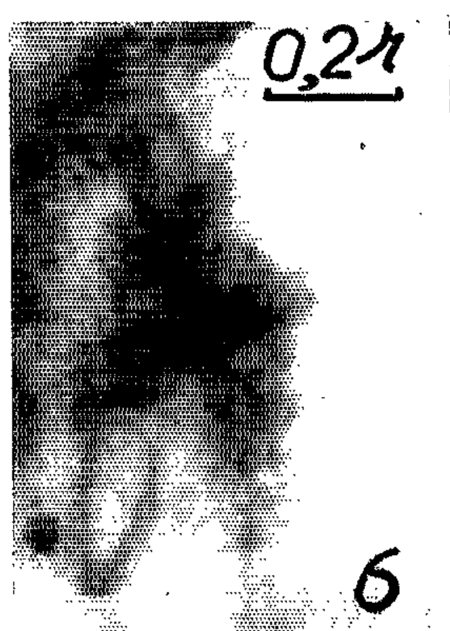
Fig. 6, 7 et 8. — Inclusions cytoplasmiques interprétées comme étant des dictyosomes en formation (G × 48 000).

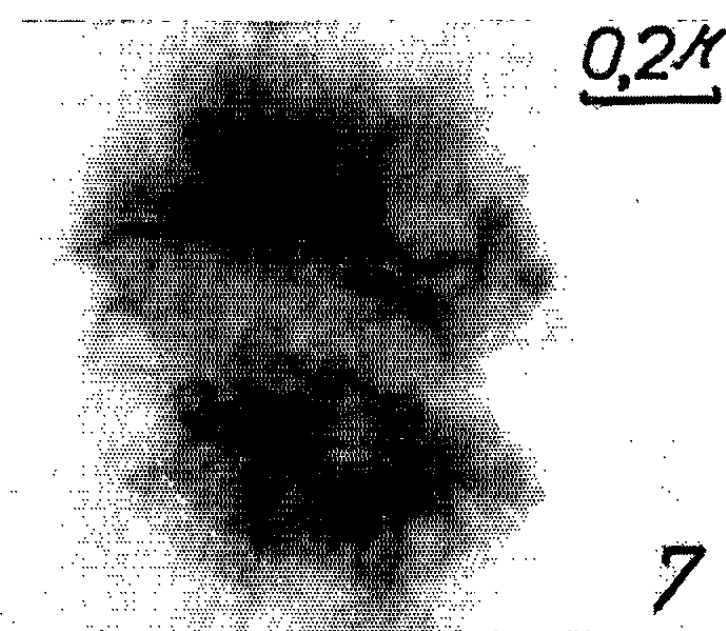
Fig. 9 et 10. — Dictyosomes de proembryons à quatre noyaux (avant la migration de ces derniers) (G × 48 000).

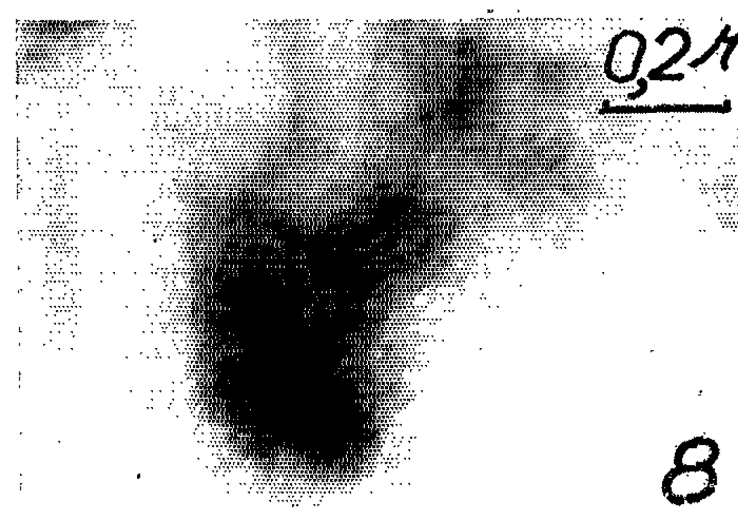

2 μ
néo
N
cm
1

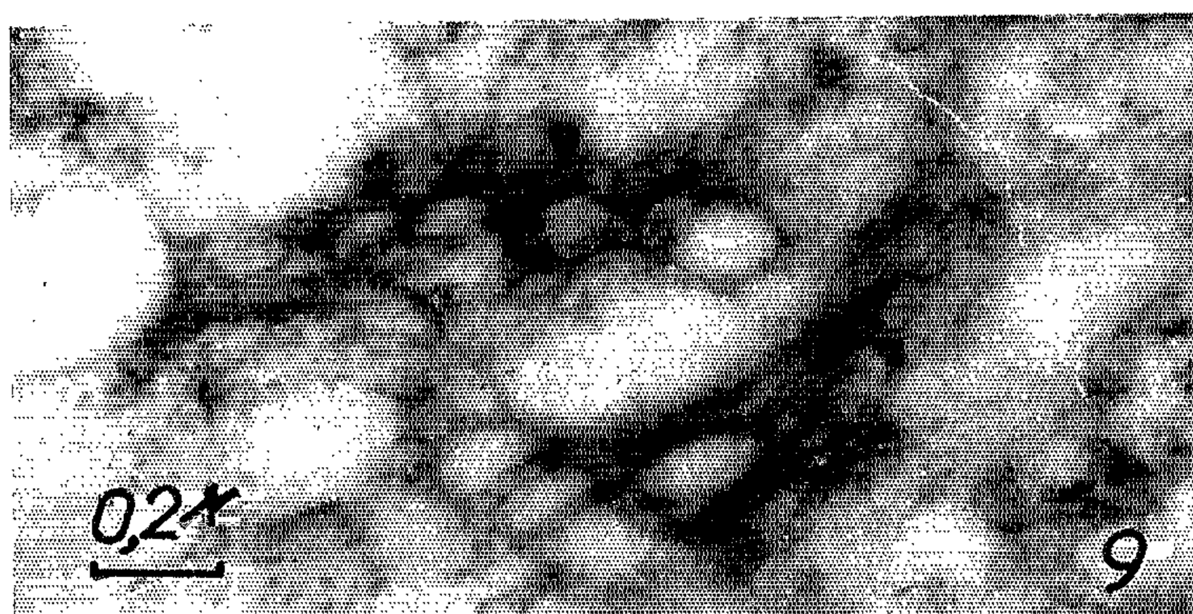

0,1 μ
3
0,1 μ
4
0,5 μ
2

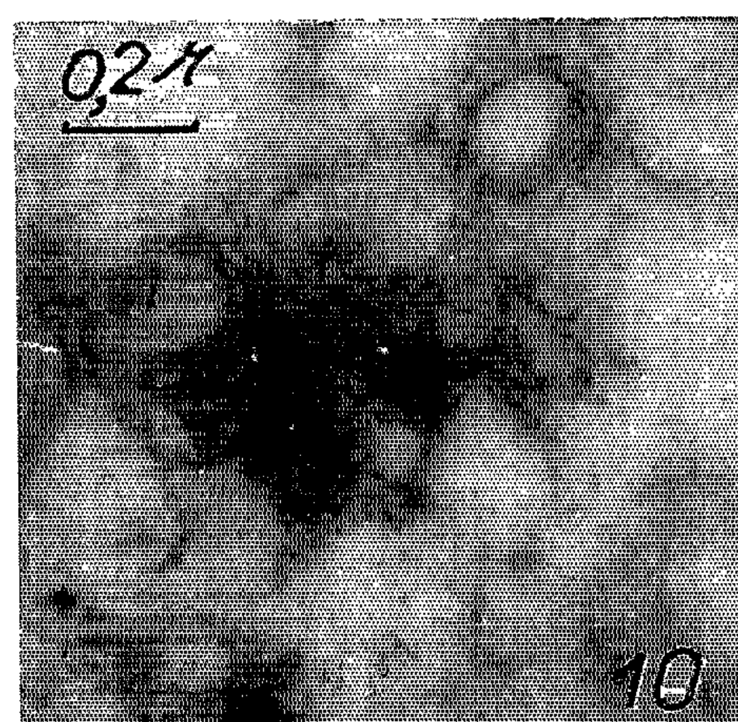

ib
d
v
v
v
v
0,5 μ
5

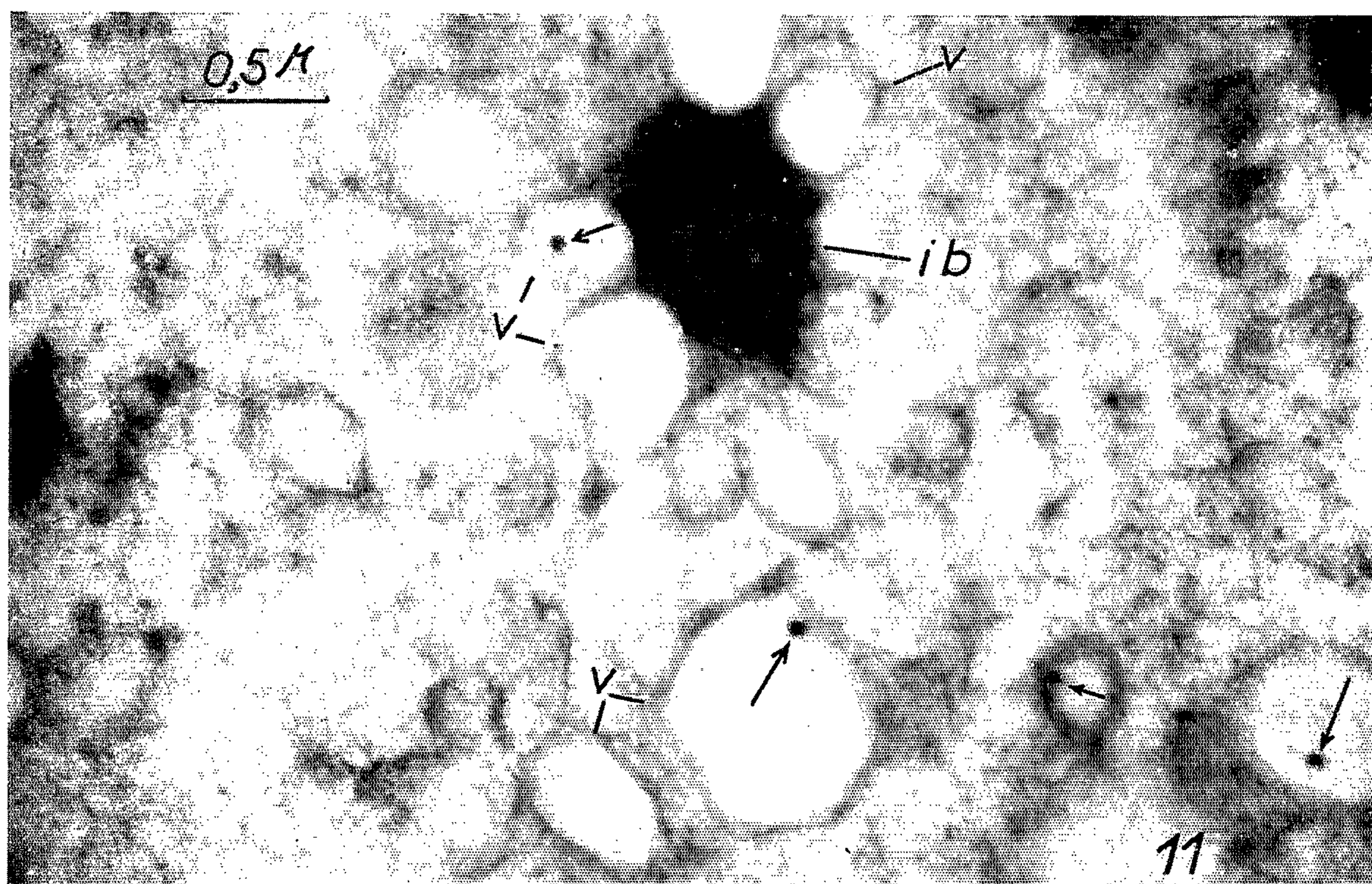

0,2 μ
6

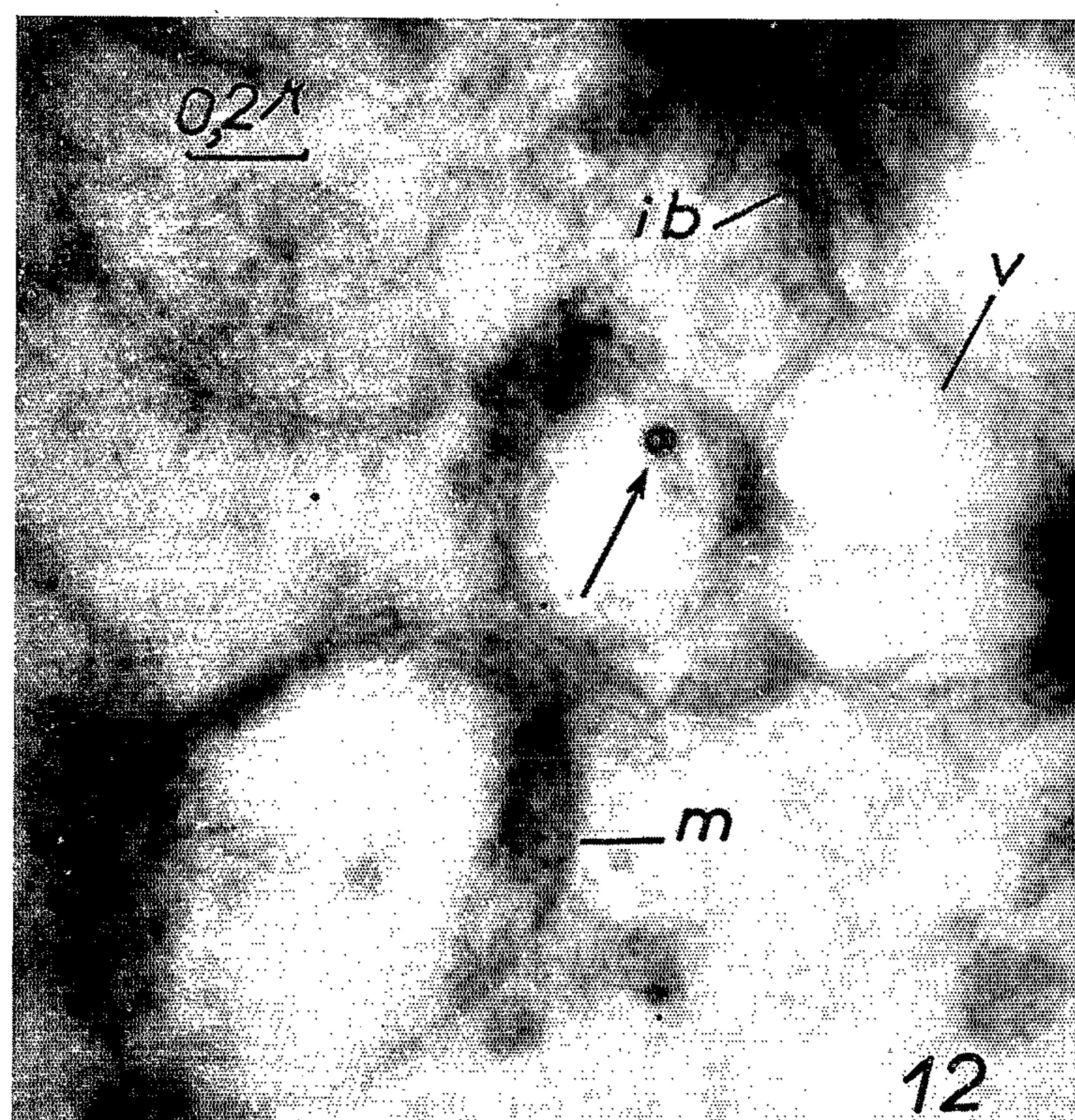

0,2 μ
7

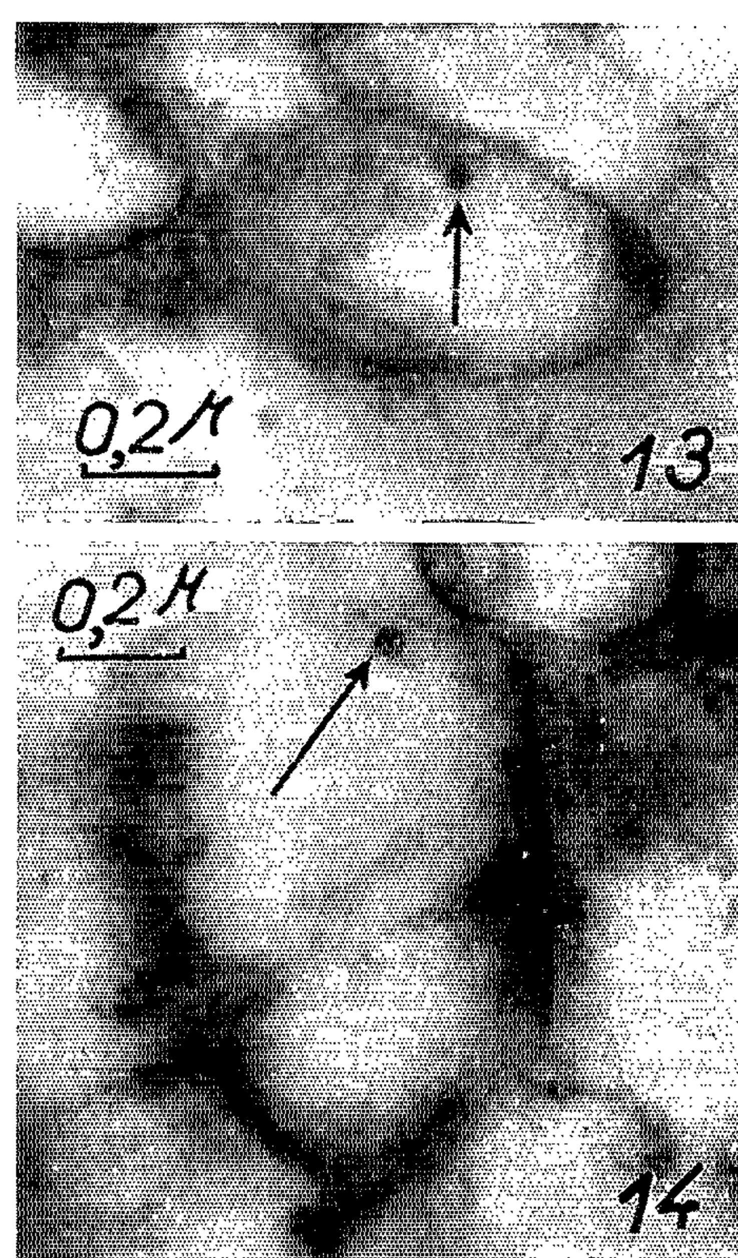

0,2 μ
8

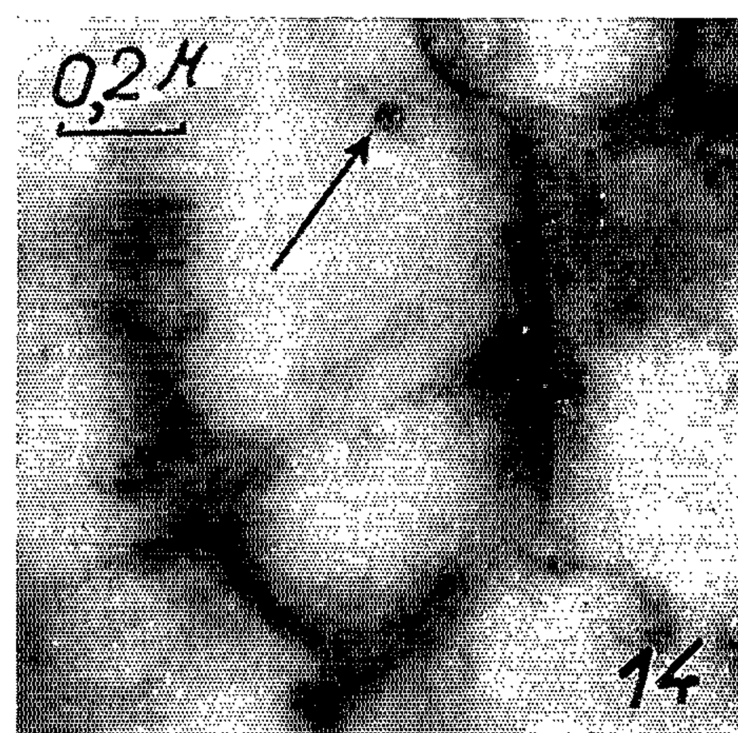

0,2 μ
9

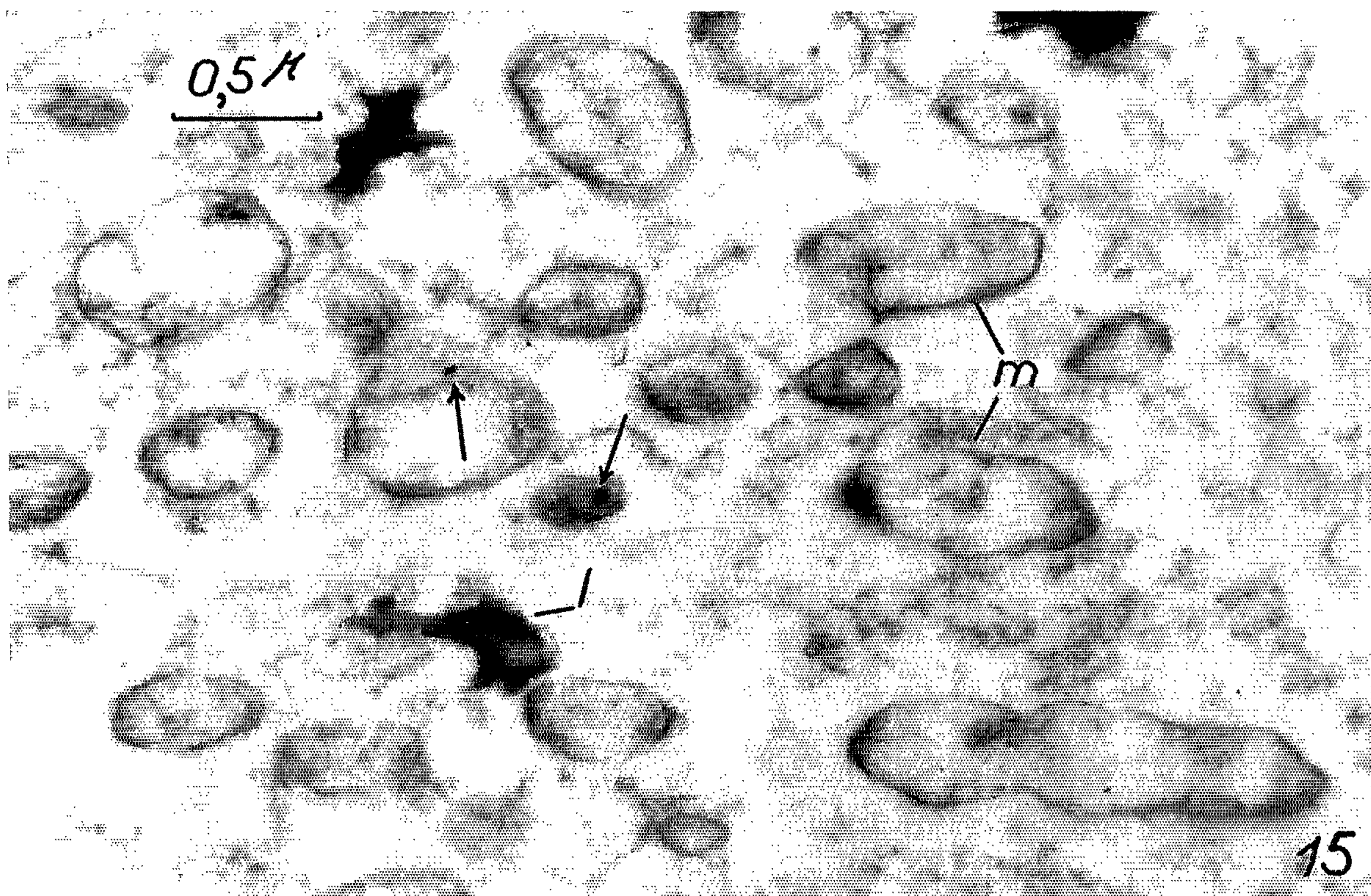

0,2 μ
10

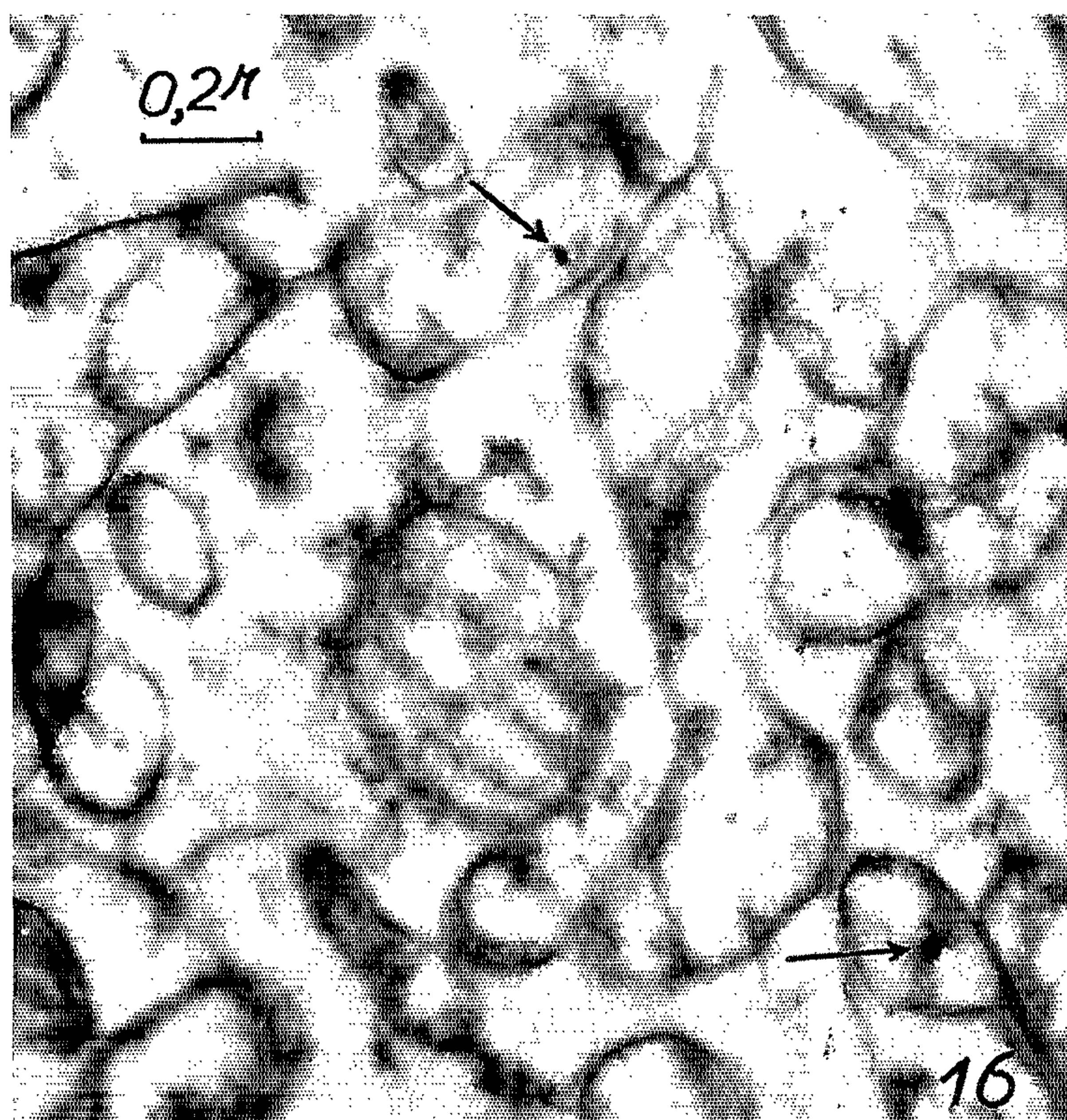

0,5 μ
v
ib
v
v
11

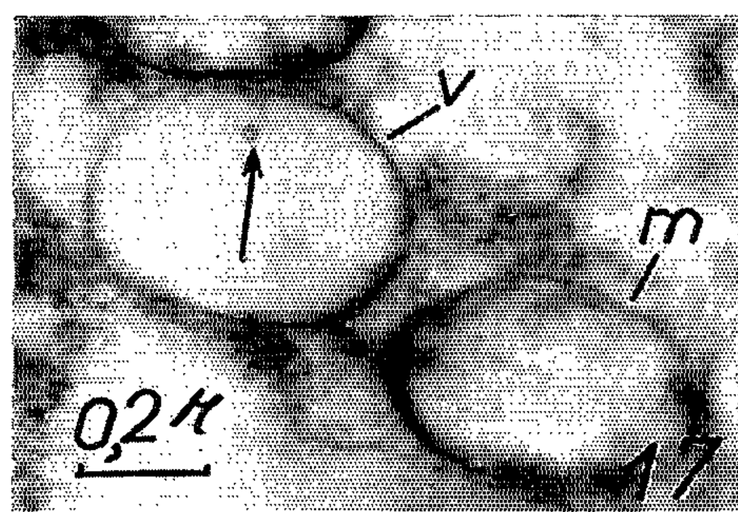

0,2 μ
ib
v
m
12


0,2 μ
13


0,2 μ
14


0,5 μ
m
l
15


0,2 μ
16


v
m
0,2 μ
17

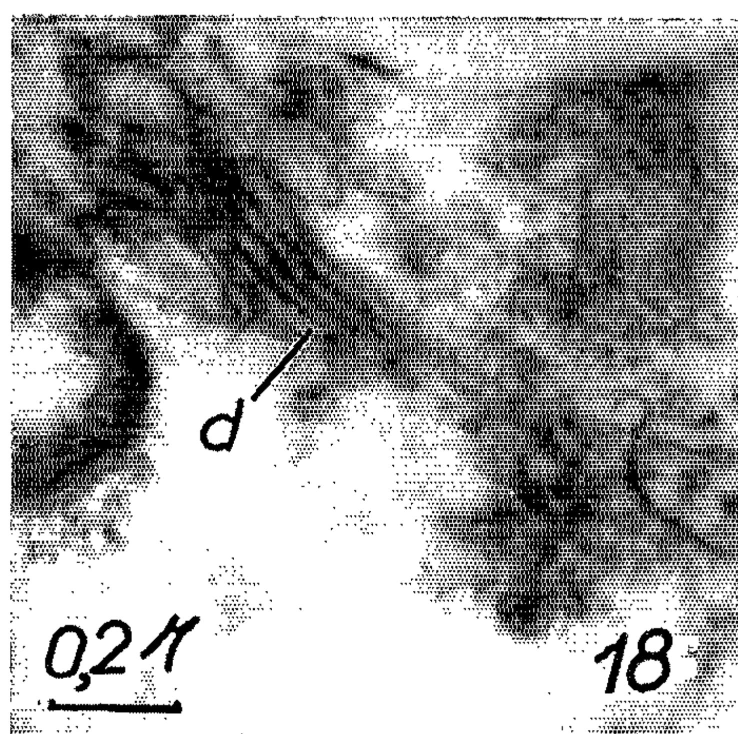

d
0,2 μ
18

Fig. 11. — Proembryon à deux noyaux. Nombreuses vésicules de grande taille contenant un grain osmiophile (flèche) (i. b., inclusion basophile; v, vésicule) (G × 33 000).

Fig. 12, 13 et 14. — Proembryon à quatre noyaux. Granules osmiophiles (flèches) dans une vésicule (*fig.* 12), dans des mitochondries (*fig.* 13 et 14) (i. b., inclusion basophile; m, mitochondrie; v, vésicule) (G × 48 000).

Fig. 15 et 16. — Plages de néocytoplasme de proembryons observées après la migration des quatre noyaux. Les flèches désignent les granules osmiophiles contenus dans certains profils mitochondriaux (l, lipide; m, mitochondrie) (*fig.* 15, G × 33 000) (*fig.* 16, G × 48 000).

Fig. 17. — Proembryon à quatre noyaux. Vésicule (v) limitée par une double membrane et contenant un granule osmiophile (flèche) (m, mitochondrie; v, vésicule) (G × 48 000).

Fig. 18. — Dictyosome (d) d'un proembryon à quatre noyaux (après la migration de ces derniers) (G × 48 000).

1. *Proembryon à deux noyaux.* — A la fin de la première mitose du zygote les deux noyaux du proembryon sont séparés par une plage de néocytoplasme très peu structuré. Mises à part des inclusions basophiles ([2]), le néocytoplasme ne contient que des formations vésiculeuses. Les plus nombreuses sont des microvésicules mesurant 60 mμ de diamètre (*fig.* 2) mais à côté de celles-ci on peut aussi observer des vésicules un peu plus larges que les précédentes et caractérisées par la densité de leur contenu et la présence en leur sein d'un granule très osmiophile (*fig.* 2 et 3). Examiné à un très fort grossissement chacun de ces granules montre, dans une substance fondamentale fortement osmiophile, une ou plusieurs inclusions de contour parfois circulaire mais le plus souvent polygonal (*fig.* 4). Pour achever la présentation de ce néocytoplasme, il convient de signaler la présence de vésicules de larges dimensions (500 mμ de diamètre) et de formations tubuleuses. Cependant ces formations sont assez rares à ce stade de développement tout au moins.

Par contre, dans certains proembryons binucléés, sans doute plus âgés, le nombre des grandes vésicules s'est accru (*fig.* 5 et 11), et ces dernières deviennent alors des éléments prépondérants du néocytoplasme. Dans ces vésicules dilatées il n'est pas rare d'observer un granule osmiophile comparable en tous points à celui que contient chacune des vésicules denses précédemment décrites (*fig.* 11). A ce stade la présence de mitochondries et de dictyosomes est exceptionnelle. Mais à propos de ces derniers il faut noter que de nombreuses images évoquent des éléments golgiens en voie de formation (*fig.* 6, 7 et 8). Ce sont des amas de vésicules dont certaines sont légèrement aplaties et empilées comme les saccules d'un dictyosome (*fig.* 6). Parfois des profils de saccules sont régulièrement dilatés en chaînette comme s'ils provenaient de la confluence de vésicules incomplètement fusionnées (*fig.* 7). Ces dictyosomes (?) encore peu différenciés sont toujours très osmiophiles et sont très souvent situés au voisinage, ou au sein même, d'éléments basophiles. Sans dire pour autant qu'ils naissent de la matière même de ces éléments, on peut affirmer qu'il y a une coïncidence topographique étroite entre certaines inclusions basophiles et les ébauches golgiennes.

2. *Proembryon à quatre noyaux.* — Dans le néocytoplasme des proembryons à quatre noyaux, avant la migration de ceux-ci au pôle basal de l'oosphère, des mitochondries en assez grand nombre peuvent être observées. De plus, on distingue dans de nombreux profils mitochondriaux, des granules osmiophiles identiques à ceux des vésicules des proembryons plus jeunes (*fig.* 13 et 14). Associées à ce chondriome indiscutable, des vésicules occupent une place encore importante dans le néocytoplasme (*fig.* 12). Les dictyosomes montrent pour certains un aspect peu différencié, comparable à ce qui a été décrit précédemment, mais pour d'autres une organisation typiquement golgienne est déjà réalisée (*fig.* 9 et 10).

Pendant leur migration au pôle basal de l'oosphère les quatre noyaux du proembryon entraînent avec eux le néocytoplasme qui, à ce moment, contient en abondance des mitochondries bien différenciées (*fig.* 15 et 16). Par contre, le nombre des vésicules a considérablement baissé et parmi celles qui subsistent, certaines sont limitées par une membrane double (*fig.* 17).

Les dictyosomes observés à ce stade du développement présentent une organisation typique. Chacun d'eux est formé, en effet, par un empilement régulier de quatre à six saccules aplatis et dilatés en ampoules sur leurs bords (*fig.* 18).

Conclusion. — Les faits caractérisant l'organisation du néocytoplasme chez le proembryon du *P. Laricio* peuvent être interprétés de la façon suivante :

1° La structure primordiale du néocytoplasme est essentiellement constituée par des vésicules dispersées dans le hyaloplasme.

2° Les dictyosomes se formeraient par assemblage et aplatissement de vésicules de petite taille, au contact ou à l'intérieur même de certaines inclusions basophiles.

3° Les mitochondries résulteraient d'une évolution de certaines vésicules de grande dimension. Un élément permanent, le granule osmiophile serait conservé lors du passage du stade vésiculaire au stade mitochondrial.

Cette interprétation n'interdit pas formellement l'hypothèse d'une entrée plus ou moins massive, dans le néocytoplasme de mitochondries et de dictyosomes venant du cytoplasme maternel. Cependant rien dans nos observations n'a paru montrer un tel afflux d'organites cellulaires. La néoformation de dictyosomes et de mitochondries paraît donc ici un processus très probable.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) R. Buvat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1014.

(2) H. Camefort, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2918.

(*Laboratoires de Botanique de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formations libéro-ligneuses surnuméraires chez le* Corrigiola telephiifolia *Pourr. et le* C. littoralis *L.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Des formations libéro-ligneuses surnuméraires se produisent dans les racines, ainsi que dans les courtes tiges souterraines chez le *Corrigiola telephiifolia* et le *C. littoralis*. Elles sont dues au cloisonnement d'assises génératrices successives qui prennent naissance dans des régions de plus en plus externes du péricycle.

La présence de formations libéro-ligneuses surnuméraires dans la famille des Illécébracées, a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'observations, principalement de Petersen (1), Holmes (2), Luders (3) et Pfeiffer (4). Cependant, ces deux derniers auteurs mentionnaient l'existence de telles formations chez plusieurs genres, sans préciser les espèces examinées. De nouvelles recherches s'imposaient aussi sur la question de savoir si les faisceaux surnuméraires signalés dans les organes souterrains, se retrouvent dans les tiges aériennes.

Nous nous sommes consacré tout d'abord à l'étude du *Corrigiola telephiifolia* Pourr. Cette Illécébracée, originaire de la région méditerranéenne, est pourvue d'une racine pivotante vivace dont la longueur varie de 10 à 20 cm; la section transversale de la portion âgée, ordinairement elliptique, peut atteindre au moins 8 mm de plus grand diamètre.

La région centrale de la racine est occupée par le bois et le liber secondaires consécutifs au cloisonnement de l'assise génératrice normale. Le xylème forme un cylindre continu, constitué de vaisseaux et de parenchyme entremêlé parfois de petits amas sclérenchymateux. L'anneau libérien se compose de tubes criblés, de parenchyme et de rayons médullaires. Ces formations secondaires très développées masquent le bois et le liber primaires.

La coupe d'une racine de 2 mm de diamètre, permet de constater déjà l'apparition d'un cercle de faisceaux dus à l'activité d'une assise génératrice d'origine péricyclique. Ces faisceaux surnuméraires restent distincts, séparés par un parenchyme formé d'éléments à paroi mince et cellulosique.

A des niveaux plus âgés, on voit apparaître, à chacun des pôles de la section elliptique, deux arcs générateurs lesquels prennent naissance aux dépens d'assises plus externes du péricycle; on aperçoit même parfois, en dehors, le début d'un troisième arc générateur. Il s'établit ainsi autant de nouvelles formations libéro-ligneuses successives. Le parenchyme interposé aux faisceaux de chacun de ces arcs conserve toujours ses parois minces et cellulosiques.

Le périderme, d'origine corticale, est très précoce; le liège, d'abord assez mince, n'acquiert une certaine épaisseur que dans les parties âgées de la racine; quant au phelloderme, il reste peu développé.

La section de l'organe végétatif souterrain, dans la région tout à fait supérieure du pivot, révèle une structure fort différente : on observe, au centre, une large moelle parenchymateuse dont le diamètre atteint au moins 2 mm; elle renferme un nombre considérable de macles d'oxalate de calcium.

Autour de cette moelle, se trouve le cercle normal de formations libéro-ligneuses; mais ici, les faisceaux restent complètement distincts, séparés par des bandes de parenchyme cellulosique où l'on remarque encore d'assez nombreux éléments oxalifères.

En dehors, il s'établit deux ou trois assises génératrices successives d'origine péricyclique; il en résulte l'apparition de nouveaux cercles concentriques de faisceaux surnuméraires secondaires; le parenchyme interfasciculaire conserve ses parois minces et cellulosiques.

A ce niveau, l'organe doit être considéré non plus comme une racine, mais comme une tige. Cette structure ne s'observe d'ailleurs que sur une faible hauteur; des coupes en séries pratiquées à quelques millimètres en dessous, montrent la transition graduelle de la tige à la racine. Ici, le périderme, d'origine sous-épidermique, comprend un liège épais avec un phelloderme bien développé.

Ces observations permettent de conclure que, chez le *Corrigiola telephiifolia*, le pivot de la racine se continue, au-dessus du collet, par une souche qui présente les caractères morphologiques d'une tige. La hauteur de cette souche atteint à peine 1 cm; le diamètre de sa section transversale s'élève parfois jusqu'à 9 mm; la forme de cette section varie suivant les spécimens.

De cette souche partent de nombreuses tiges aériennes herbacées, complètement dépourvues de formations surnuméraires; on n'y voit qu'un seul cercle de faisceaux de faible taille.

A titre de comparaison, nous avons examiné le *Corrigiola littoralis* L., espèce annuelle. La section transversale de la racine principale révèle l'absence de moelle; le centre est occupé par le cylindre libéro-ligneux secondaire normal. En dehors, il se produit, de bonne heure, un cercle de faisceaux dus à l'activité d'une assise génératrice péricyclique. A des niveaux plus âgés, ces formations surnuméraires s'accroissent sensiblement; puis, plus à l'extérieur, vers chacun des pôles de la section elliptique de l'organe, on remarque l'apparition d'un arc générateur de nouveaux faisceaux d'origine péricyclique. Le parenchyme interfasciculaire conserve ses parois minces et cellulosiques.

Comme dans l'espèce précédente, le pivot de la racine se continue, au-dessus du collet, par une souche très courte et épaisse, laquelle présente la structure d'une tige; toutefois le diamètre de la moelle se montre plus faible que chez le *C. telephiifolia*; les macles y sont moins nombreuses, mais volumineuses. Autour de cette moelle, les faisceaux libéro-ligneux du cercle normal restent distincts; puis, en dehors, apparaissent deux cercles

successifs de faisceaux surnuméraires lesquels ont leurs initiales dans le péricycle. De cette souche partent des tiges aériennes fort grêles, dépourvues de formations surnuméraires.

Conclusions. — Des formations libéro-ligneuses surnuméraires se rencontrent dans les racines du *Corrigiola telephiifolia* Pourr. et du *C. littoralis* L. Leur apparition est très précoce; elles sont dues à l'activité d'assises génératrices successives qui prennent naissance dans des régions de plus en plus externes du péricycle. Chez ces deux espèces, le pivot de la racine se prolonge, au-dessus du collet, par une courte souche dans laquelle se produisent des cercles concentriques de faisceaux surnuméraires d'origine péricyclique. Les tiges aériennes herbacées sont dépourvues de toutes formations surnuméraires.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) M. O. G. Petersen, *Botanik Tidsskrift*, 16, 1888, p. 187.

(2) E. M. Holmes, *Amer. J. Pharm.*, 1892, p. 90.

(3) H. Lüders, *Untersuchungen über die* Caryophyllaceæ *mit einfachem Diagramm*, Diss., Erlangen, 1906.

(4) H. Pfeiffer, *Hand. Pflanzen-anatomie*, Berlin, 9, 1926, p. 159.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la cynurénine sur le développement des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Bouriquet**, présentée par M. Roger Gautheret.

La cynurénine possède des propriétés excito-formatrices relativement faibles à l'égard des tissus de Topinambour, mais agit en synergie avec l'acide indole-acétique; elle empêche, d'autre part, l'effet toxique de l'acide indole-acétique de se manifester vis-à-vis des tissus tumoraux de Scorsonère.

La cynurénine est un facteur indispensable à la formation des pigments chez certains insectes et c'est, d'autre part, un intermédiaire dans le métabolisme du tryptophane. La cynurénine est une étape dans la transformation du tryptophane en acide nicotinique chez les animaux ainsi que chez certains microorganismes. On a montré aussi que certaines races de *Neurospora* sont capables de transformer la cynurénine en acide anthranilique, qui s'est révélé, par ailleurs, être un précurseur de tryptophane.

Étant donné le rôle de la cynurénine dans la dégradation et la synthèse du tryptophane, il paraissait intéressant d'étudier son comportement à l'égard des tissus végétaux. Kulescha (1) a signalé que la cynurénine

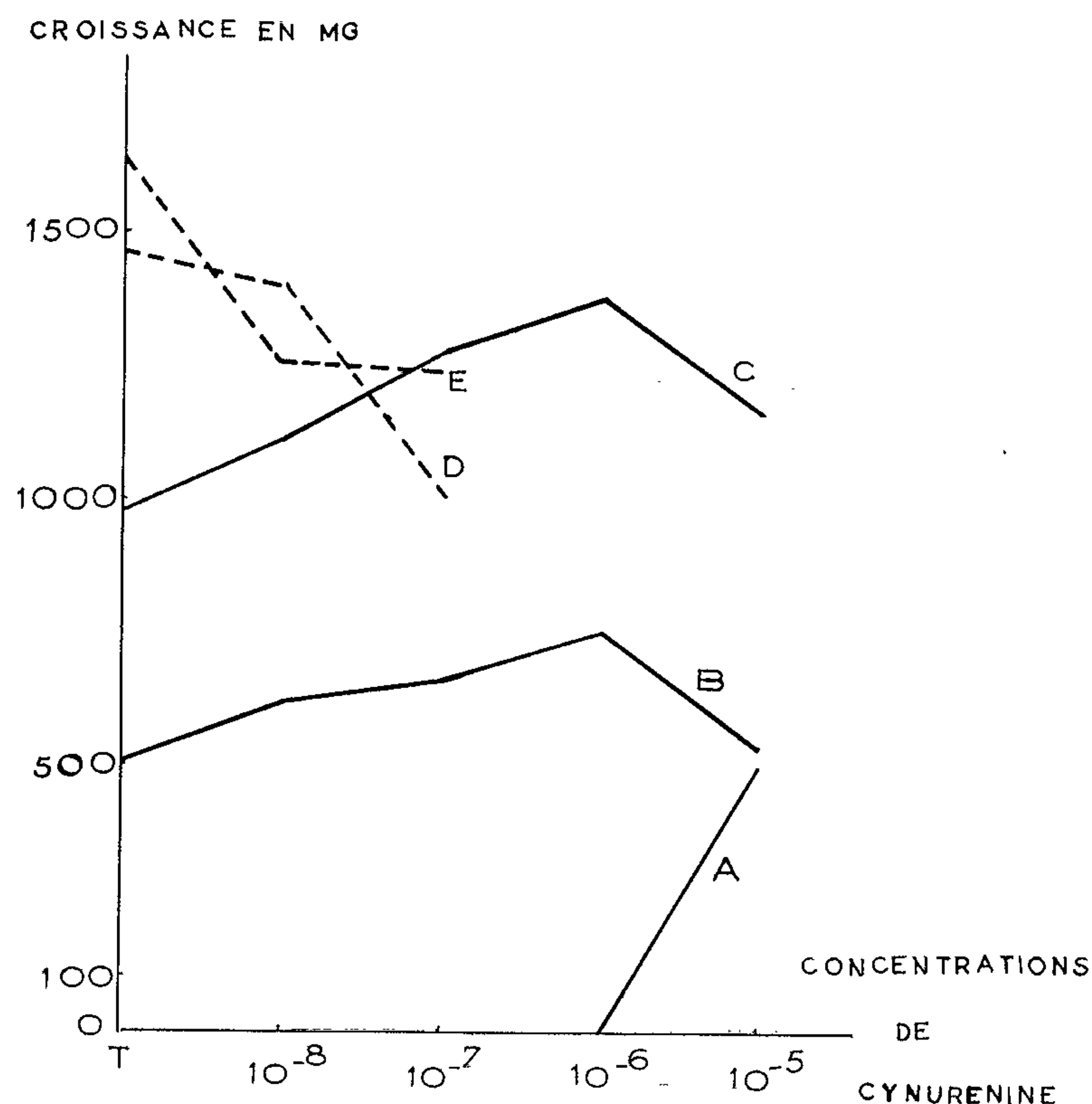


Fig. 1. — Action conjuguée de la cynurénine (A) et de l'acide indole-acétique (10^{-8} : B; 10^{-7} : C; 10^{-6} : D; 10^{-5} : E) sur la prolifération des tissus de Topinambour.

n'augmente que faiblement la teneur en auxine des tissus végétaux; on pouvait toutefois se demander si ce composé était capable de modifier l'action exercée par l'acide indole-acétique. Pour tenter de répondre à cette question, j'ai utilisé d'une part des tissus de tubercules de Topinambour qui sont hétérotrophes aux auxines et, d'autre part, des tissus de crown-gall de Scorsonère dont la croissance n'est généralement pas stimulée par l'acide indole-acétique.

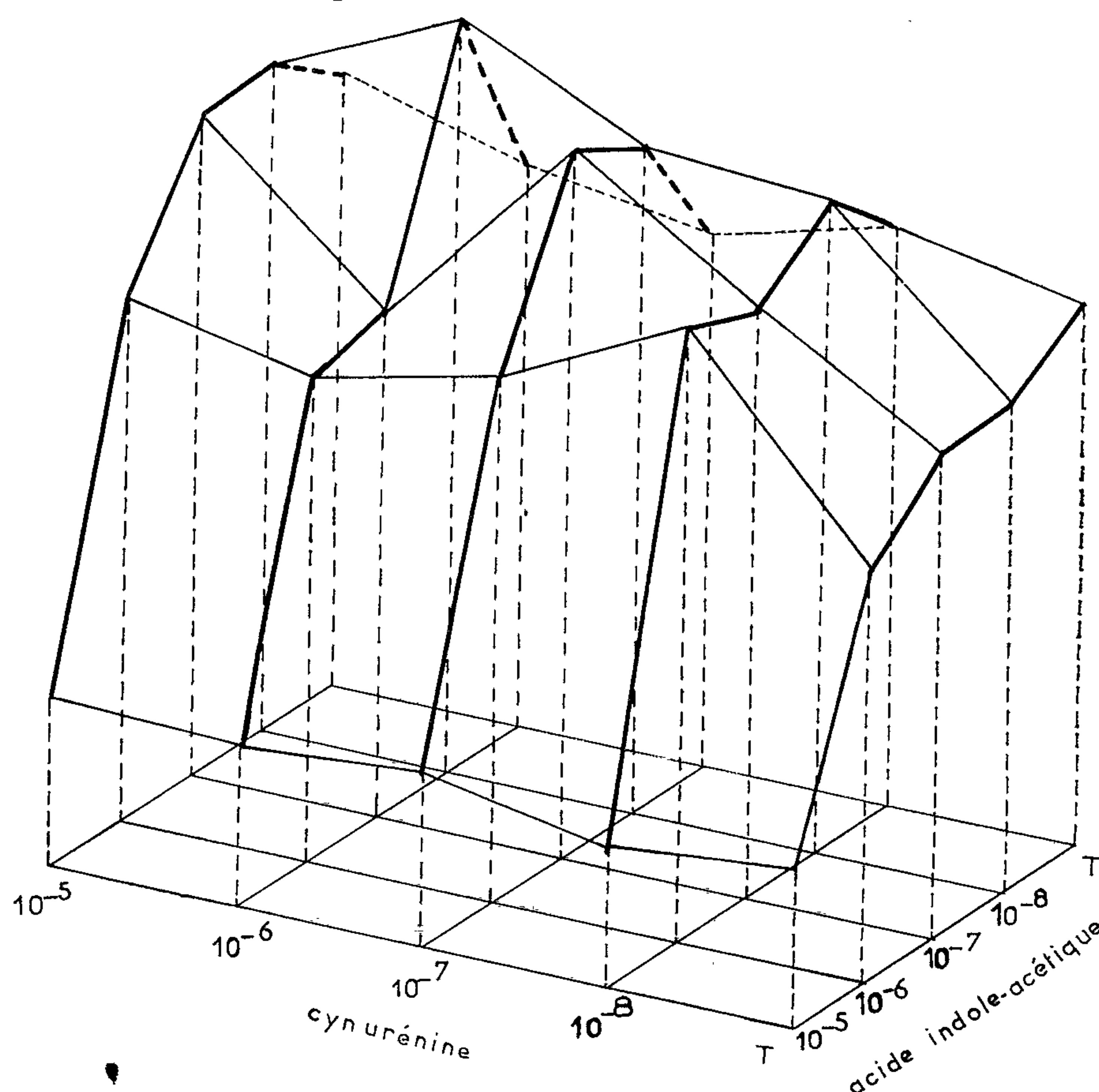


Fig. 2. — Action conjuguée de la cynurénine et de l'acide indole-acétique sur la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère.

1. *Tissus de Topinambour*. — La cynurénine est douée de propriétés excitoformatrices à l'égard du xylème de Topinambour (*fig.* 1 A), mais son action est faible puisque son seuil est de l'ordre de 10^{-6} et que même à 10^{-5} la croissance est seulement de l'ordre de celle observée en présence de 10^{-8} d'acide indole-acétique (B).

La cynurénine, associée à l'acide indole-acétique, modifie l'action de ce dernier; la croissance obtenue en présence de 10^{-8} ou 10^{-7} d'acide indole-acétique est exaltée par la cynurénine (*fig.* 1, B et C). Par contre, la cynurénine à 10^{-8} et 10^{-7} réduit de façon importante l'action exercée par l'acide indole-acétique à 10^{-6} et 10^{-5} (*fig.* 1, D et E). La cynurénine se

comporte donc comme un synergiste, puisqu'elle favorise l'effet des faibles doses d'acide indole-acétique et accuse la toxicité de ce dernier aux concentrations élevées. Il faut toutefois signaler qu'en présence de doses paraphysiologiques d'acide indole-acétique, la cynurénine joue un rôle anti-toxique extrêmement net, si elle est employée à des concentrations suffisamment fortes.

2. *Tissus de crown-gall de Scorsonère.* — On sait que, dans les conditions normales, la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère n'est pas stimulée par l'acide indole-acétique : celui-ci ne fait que provoquer un ralentissement de la croissance des colonies tissulaires, ralentissement d'autant plus important que la dose utilisée est plus élevée.

La cynurénine n'a, à elle seule, pratiquement aucune action sur la prolifération de ces tissus : même à 10^{-5} ce composé ne manifeste aucune toxicité.

Quand on associe la cynurénine à l'acide indole-acétique (*fig.* 2), on constate une stimulation de la croissance qui est particulièrement nette en présence de 10^{-7} de cynurénine. D'autre part, ce composé empêche l'effet inhibiteur de l'acide indole-acétique de s'exercer. Ce rôle anti-toxique se manifeste quelle que soit la dose de cynurénine (10^{-8} à 10^{-5}), à condition que la concentration d'acide indole-acétique ne soit, elle-même, pas trop élevée et ne dépasse guère 10^{-6}.

La cynurénine agit donc différemment selon la dose d'acide indole-acétique en présence de laquelle elle intervient. Tantôt elle agit en synergie avec l'auxine, tantôt elle se comporte comme un antagoniste et se montre anti-toxique. Il est difficile de penser que la molécule de cynurénine, puisse jouer simultanément un double rôle. Il paraît plus logique d'admettre que ce composé doit être métabolisé par les tissus végétaux et aboutit à la formation de composés qui exercent une action différente sur les phénomènes de prolifération cellulaire.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) KULESCHA, *Rev. gén. Bot.*, 59, 1952, p. 92.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Renonculacées. Développement du proembryon chez le* Trollius europæus *L.* Note (*) de Mlle **Ly Thi Ba**, présentée par M. René Souèges.

Le *Trollius europæus* L. fait partie de la famille embryogénique du *Myosurus minimus* L. Les premières divisions sont très régulières et la loi des nombres est respectée jusqu'à la quatrième génération. La formation d'un tissu hypophysaire bien développé rapproche beaucoup cette espèce des *Clematis* et des *Anemone*.

Au sujet de l'embryogénie des Helléborées, nous disposons principalement des données, parfois assez peu précises, de F. Hegelmaier ([1]) sur l'*Helleborus fœtidus* L. et de A. Osterwalder ([2]) sur l'*Aconitum Napellus* L. Tout dernièrement, nous avons suivi de près la marche du développement embryonnaire chez l'*Isopyrum fumarioides* L. ([3]). Nous nous sommes adressée au *Trollius europæus*, de la même tribu, parce qu'il rappelle, par le nombre et la disposition de ses carpelles, la structure du gynécée des Clématidées et des Anémonées. Cependant, chez le *Trollius*, les ovules fertiles sont, généralement, en nombre supérieur à un, et le fruit est déhiscent, contrairement à ce qui se passe parmi les représentants des deux autres tribus.

Aux premiers stades du développement embryonnaire, chez le *Trollius europæus*, correspondent des formes habituelles très régulières qui reproduisent celles qu'on rencontre chez le *Myosurus minimus* L. ([4]); en particulier, la loi des nombres est souvent observée jusqu'à la quatrième génération. L'embryon bicellulaire de la première génération (*fig.* 1) engendre une tétrade de la catégorie A_2 (*fig.* 4), avec deux cellules juxtaposées, issues de *ca*, et deux superposées, *m* et *ci*, issues de *cb*. A la troisième génération (*fig.* 7), les quadrants sont placés sur un même plan horizontal; *m* est devenu bicellulaire; *ci* a donné naissance à deux éléments superposés, *n* et *n'*. La quatrième génération est caractérisée, dans les formes les plus régulières, par deux étages superposés de quatre octants, un étage quadricellulaire correspondant à *m* et, probablement, quatre cellules qui proviennent de *ci* (*fig.* 11). Cependant, des octants se sont parfois juxtaposés (*fig.* 9 *à gauche*). Dès ces premiers termes du développement, nous remarquons assez souvent une tendance à l'accélération des divisions au niveau de *cb* (*fig.* 2), puis de *m* (*fig.* 5 et 6).

Les stades qui font suite à la quatrième génération sont beaucoup moins réguliers. En particulier, des cloisons anticlines, orientées parallèlement aux parois méridiennes (*fig.* 12 *à gauche*, *fig.* 14), ou périclines (*fig.* 12 *à droite*) peuvent se former au niveau des octants supérieurs. Les premières parois des octants inférieurs sont verticales (*fig.* 12 et 13 *à gauche*) ou horizontales (*fig.* 12 *à droite*). Aussi les limites entre les étages *l* et *l'* n'apparaissent-elles pas toujours très nettes (*fig.* 14). Les segmentations en *m*

sont nombreuses et orientées de façon très variable, si bien qu'il se forme un tissu hypophysaire très développé qui pénètre parfois en forme de coin dans l'axe hypocotylé (*fig.* 19). Les initiales de l'écorce au sommet radiculaire sont tardivement identifiables (*fig.* 20). Les cellules sous-jacentes constituent le primordium de la coiffe. Le suspenseur relativement court provient de la segmentation des cellules *n* et *n'*.

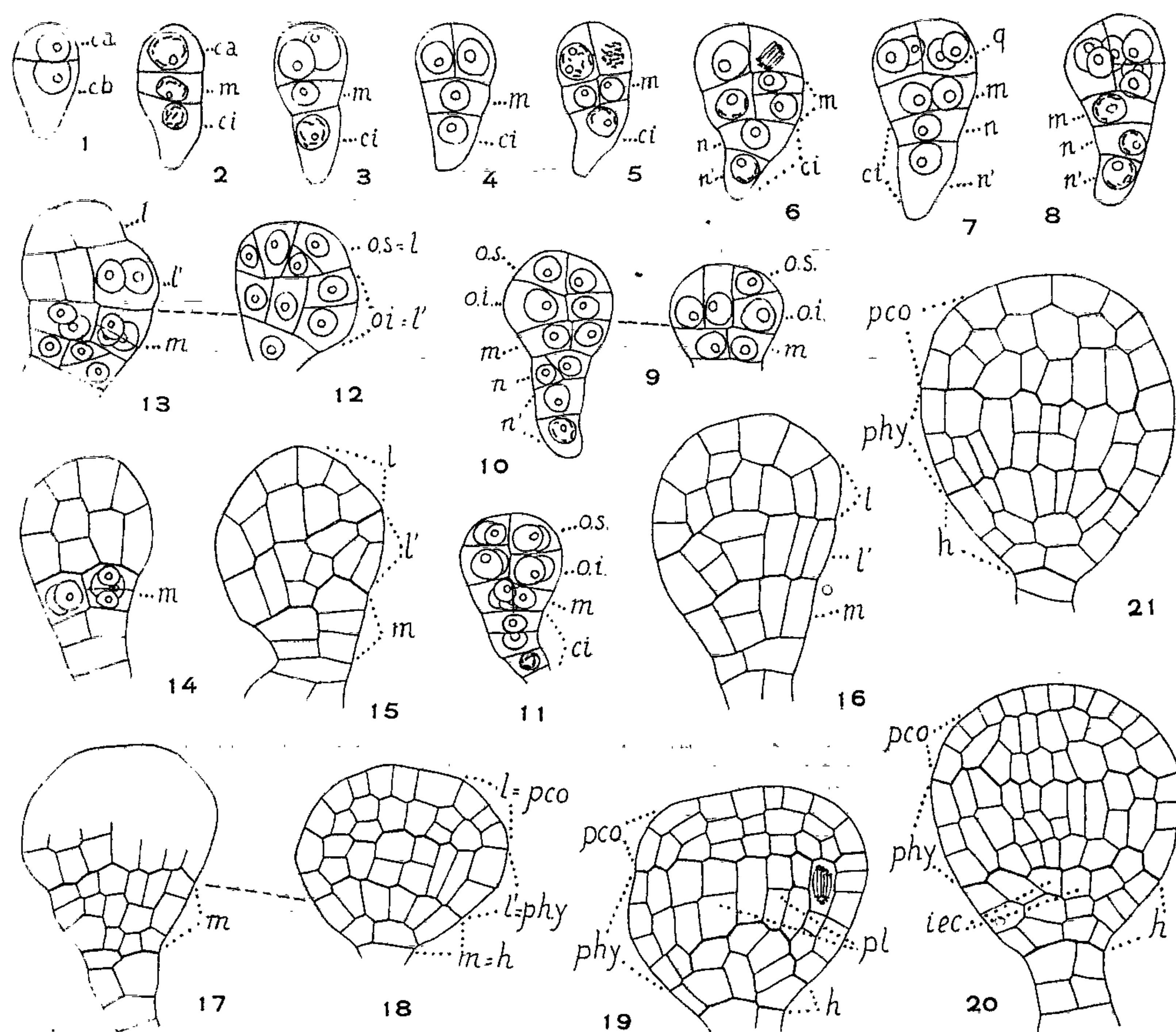


Fig. 1 à 21. — *Trollius europæus* L. — Les premiers termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *q*, quadrants; *os* ou *l*, octants supérieurs qui engendrent la partie cotylée; *oi* ou *l'*, octants inférieurs qui engendrent la partie hypocotylée; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *h*, hypophyse; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. En 9 et 10, deux coupes voisines d'un même proembryon; de même en 12 et 13; également en 17 et 18. (G × 326.)

Le *Trollius europæus* appartient à la famille embryogénique du *Myosurus minimus* (⁴). Ce n'est que, au stade des octants, qu'il présente, par rapport à l'archétype, des variations dans la direction des cloisons. Comme on pouvait s'y attendre, d'après la structure du gynécée, le *Trollius europæus* se rapproche de l'*Anemone Pulsatilla* (⁵) et du *Clematis recta* (⁶) par l'accélération des divisions en *m*, et, plus particulièrement de la première espèce, par la production d'un tissu hypophysaire très développé pouvant être

« cunéiforme », et pénétrer profondément dans l'hypocotyle. Il semble que le développement de l'embryon soit, au contraire, très différent de celui de l'*Helleborus fœtidus* (1), où les tétrades appartiendraient à diverses catégories et où les stades ultérieurs présentent une grande irrégularité. Les différences sont également marquées avec l'*Aconitum Napellus* (2) où les tétrades seraient parfois en A_1. L'embryogénie du *Trollius europæus* diffère profondément de celle de l'*Isopyrum fumarioides* (3) caractérisée par l'existence d'une seule sorte de tétrade qui se rattache à la catégorie C_2.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) F. HEGELMAIER, *Vergleichende Untersuchungen über die Entwicklung dikotyledoner Keime*, Stuttgart, 1878.

(2) A. OSTERWALDER, *Flora*, 85, 1898, p. 254.

(3) LY THI BA, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1603.

(4) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 542-549, 629-636, et 718-725; 59, 1912, p. 25-31. *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : *Première période du système*, Hermann et Cie, Paris, 1948, p. 29-32.

(5) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 131-135, et 144-147.

(6) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 57, 1910, p. 246-250; et 266-275.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'inhibition de croissance provoquée par les extraits de conidies de* Peronospora Tabacina *Adam.* Note (*) de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Il est connu que les spores de certains champignons germent difficilement lorsqu'elles se trouvent en quantité importante. Cette « auto-inhibition » liée à la synthèse d'inhibiteurs hydrosolubles, a particulièrement été remarquée chez *Puccinia graminis* var. *Tritici* (Allen, 1956) [1] ainsi que chez *Peronospora tabacina* (Shepherd et Mandryk, 1961) [2]. Or, nous avons observé que les extraits aqueux obtenus avec les conidies de ce dernier parasite, exerçaient parfois une action dépressive sur la croissance en hauteur des très jeunes plantules de tabac.

A la suite de cette constatation, nous avons essayé de préciser dans une première étape de travail, le mode d'action de ces extraits en recourant au test auxinique de l'élongation des segments du coléoptile d'avoine. Compte tenu des résultats acquis, nous avons étudié la possibilité d'une dégradation de l'acide indol-β- acétique (AIA) par un système enzymatique qui serait présent dans les conidies. La présente Note rend compte des résultats obtenus.

Les extraits sont préparés de la manière suivante :

Les conidies sont prélevées à l'aide d'un pinceau, dans un tampon phosphates à pH 5, contenant 1 % de saccharose, avec ou sans acide indol-β- acétique à une concentration égale à 1 mg/l. L'extraction est poursuivie pendant 12 h à + 4°C et à l'obscurité totale. Après filtration rapide, l'extrait est plus ou moins dilué selon l'essai envisagé puis éprouvé. D'après les normes habituellement utilisées dans notre laboratoire, les tests sont effectués en chambre conditionnée avec des sections de 5 mm prélevées à 3 mm du sommet de coléoptiles ayant 72 h d'âge.

En l'absence d'acide indol-β- acétique (AIA), l'extrait détermine une nette inhibition comme le montre le tableau ci-après, où les élongations sont exprimées en pourcentages de l'élongation obtenue avec la solution tampon.

Extrait (concentration en conidies par millilitre)	0	200.10^3	100.10^3	20.10^3	4.10^3	2.10^3
Élongation (en % de celle du témoin 100 après 22 h)	100	66	80	91	93	95

D'autres expériences réalisées avec des dilutions beaucoup plus élevées n'ont jamais révélé d'effet accélérateur.

En présence d'acide indol-β- acétique à 1 mg/l, nous avons obtenu une forte inhibition; dans le tableau suivant, les élongations sont exprimées

en pourcentages de l'élongation déterminée par la solution tampon contenant 1 mg/l d'AIA.

Extrait (concentration en conidies par millilitre).................	0	200.10^3	100.10^3	20.10^3	4.10^3	2.10^3
Élongation (en % de celle du témoin 100 après 22 h)...........	100	45	70	97	98	107

En fait, les pourcentages d'inhibition varient légèrement d'un essai à l'autre, mais restent toujours très élevés. Au-delà d'une concentration égale à 20.10^3 conidies/ml, l'extrait n'exerce plus d'action significative. En outre, des expériences portant sur des extraits obtenus dans le tampon seul et où l'AIA n'était ajouté qu'au moment des tests, ont donné les mêmes résultats : dans tous les cas, une forte inhibition de croissance a été révélée.

La présence d'un ou plusieurs inhibiteurs de croissance étant probable, nous avons essayé d'obtenir des informations supplémentaires en ajoutant au milieu de culture, soit de l'acide malique, soit de l'acide fumarique. En effet, nous connaissons le rôle important que jouent les acides dicarboxyliques dans le déterminisme de la croissance et plus particulièrement dans la levée de l'inhibition provoquée par certains inhibiteurs, notamment l'acide iodoacétique. Utilisant les deux acides ci-dessus, à raison de 30, 60 et 120 mg/l, nous n'avons jamais observé une diminution sensible de l'inhibition induite par un extrait standard titrant 200.10^3 conidies/ml. Par ailleurs, étant donné que l'inhibition pouvait résulter d'une interaction au niveau de groupes thiols comme c'est le cas avec les lactones non saturées, nous avons essayé de protéger les coléoptiles avec le dithiopropanol ou BAL qui lève l'inhibition provoquée par la protoanémonine (Thimann, 1956) ([3]). En fait, tous nos essais ont été négatifs même lorsque le BAL, à diverses concentrations, était ajouté au milieu de culture, 6 h avant l'extrait inhibiteur.

Compte tenu des résultats ci-dessus, nous avons étudié les possibilités d'une dégradation de l'AIA suivant le protocole ci-après : 100.10^3 conidies/ml sont extraites par la solution tampon pH 5, dosant 10 μg/ml d'acide indol-β- acétique; dans les mêmes conditions, un extrait témoin à 100.10^3 conidies/ml est préparé sans hétéroauxine. Au temps zéro et après 12 h de séjour à + 4°C et à l'obscurité, l'étude spectrophotométrique de l'extrait conidien est faite dans l'ultraviolet; nous avons retrouvé intact le spectre de l'AIA, avec son sommet caractéristique à 280 mμ et son épaulement compris entre 285 et 290 mμ. Par ailleurs, nous avons effectué des dosages photocolorimétriques de l'AIA en présence ou non de conidies : réactif de Salkowski, estimation de la densité optique à 530 mμ, suivant le protocole défini par Pilet (1957) ([4]) pour la mesure de l'activité auxine-oxydasique. Ces recherches ont confirmé

l'absence d'une diminution sensible de l'AIA au cours de l'extraction. Il est donc certain que les extraits de conidies de *Peronospora tabacina* contiennent un ou plusieurs inhibiteurs de croissance actifs sur l'élongation du coléoptile d'avoine et susceptibles d'interférer avec l'auxine.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) P. J. ALLEN, *Plant Physiol*, 29, n° 31, 1956.

(2) C. J. SHEPHERD et M. MANDRYK, *Austral. Tobacco researches conference*, Canberra, 1961.

(3) K. V. THIMANN, *Origine et fonctions des auxines*, Sedes, 1956, p. 123.

(4) P. E. PILET, *Rev. gén. Botanique*, 64, 1957, p. 106.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

HISTOLOGIE COMPARÉE. — *Signification anatomique et biologique du segment à villosités de l'intestin des Grylloidea (Orthoptères).* Note (*) de M. **Roger Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le tube digestif des Grylloidea se distingue de celui des autres groupes d'Orthoptères par la présence d'un segment à villosités internes, situé en avant de l'orifice du canal des tubes de Malpighi (uretère). Cuénot ([1]) et Sayce ([2]) rattachèrent cette région au proctodeum, Bordas ([3]) en fit la moitié postérieure du « mesenteron ». C'est cette seconde interprétation qui est actuellement admise et qui figure dans les ouvrages récents d'anatomie comparée des Ensifères ([4]). Certaines particularités cytologiques semblant peu compatibles avec l'interprétation classique, il y avait lieu de reprendre l'étude des caractères histologiques des deux zones du « mesenteron », chez *Gryllus bimaculatus* De Geer, en les comparant aux données acquises chez *Locusta migratoria* L. dont l'intestin moyen est uniforme ([5]). L'étude a porté sur l'imago.

La paroi de la *zone antérieure* se compose d'une musculeuse mince et d'une muqueuse formée d'un chorion peu épais et d'un épithélium simple. Son épaisseur passe de 70 à 140 μ dans le sens antéro-postérieur. Les cellules épithéliales, hautes de 50 μ à la limite postérieure, sont caractérisées par un rhabdorium, un noyau ovoïde situé dans la moitié supérieure, un chondriome présentant une bande apicale de mitochondries et un mélange de chondriocontes et de mitochondries dans le reste de la cellule. Les ribonucléines sont abondantes, le glycogène rare, les groupements réducteurs localisés à l'apex. Une α-naphtylestérase est décelable dans tout l'épithélium.

La *zone postérieure* présente une paroi de 40 μ dans la région des villosités. Les cellules épithéliales engagées dans les villosités ont 8 μ de haut, les autres atteignent 25 μ. Leur noyau est sphérique et central, le chondriome ne présente pas de localisation préférentielle. Les ribonucléines, le glycogène, les groupements réducteurs et l'α-naphtylestérase ne peuvent être décelées dans les cellules. La caractéristique essentielle de l'épithélium est l'existence d'une intima chitineuse qu'on peut isoler en détruisant les tissus par la potasse. Au contact de la lumière, elle porte des ornementations différentes suivant les régions : entre les villosités, des dents courtes; au niveau de chaque villosité, une centaine de longues tiges terminées chacune par une dizaine d'aiguilles, l'ensemble formant une sorte de buisson.

Il existe donc de grandes analogies entre la zone antérieure du « mesenteron » de *Gryllus* et l'intestin moyen de *Locusta*, alors que la zone postérieure rappelle l'iléon de l'Acridien. L'« intestin moyen » de *Gryllus*,

au sens admis jusqu'ici, comporterait donc une portion proctodéale, comme le démontrent quelques observations complémentaires :

— le proctodeum des Grylloidea ne comprenait que deux régions, alors que celui des Cælifères en renferme trois. Pourtant, par leurs caractères histologiques, ces deux régions proctodéales de *Gryllus* peuvent être homologuées au côlon et au rectum de *Locusta*. On pouvait donc prévoir l'existence de l'iléon en avant de l'orifice de l'uretère;

— chez *Gryllus*, les deux zones du « mesenteron » sont séparées par un anneau étroit dont l'épithélium est riche en glycogène, caractéristique histochimique qui se retrouve de façon constante dans la valvule proctodéale des Cælifères. Par contre, la valvule décrite au niveau de l'orifice de l'uretère des Grylloidea en est dépourvue et n'est, en fait, que l'un des multiples replis de la muqueuse;

— chez les embryons de *Gryllus*, seule la zone antérieure renferme du vitellus et est donc d'origine endodermique; la zone postérieure montre, à l'éclosion, des cellules déjà munies d'aiguilles chitineuses;

— chez les animaux ayant ingéré une solution de bleu de méthylène, le colorant n'est absorbé que par les cellules de la zone antérieure du « mesenteron » de *Gryllus*, alors qu'on le retrouve dans tout l'épithélium de l'intestin moyen de *Locusta*.

Ce dernier fait remet en cause le rôle des villosités où les auteurs anciens, à l'exception de Cuénot, ont vu le siège probable de l'absorption intestinale. Les cellules des villosités ne possèdent aucun caractère cytologique prouvant qu'elles absorbent ou qu'elles sécrètent l'« humeur rembrunie » [Dufour ([6])] abondante à leur niveau. Ce liquide remplit, entre l'épithélium et la membrane péritrophique, un vaste espace représentant environ la moitié de la lumière et s'étendant de la valvule proctodéale à l'orifice de l'uretère. L'examen de frottis montre qu'il s'agit d'une suspension de microorganismes d'une très grande densité et d'une localisation strictement limitée au segment à villosités. Représentant plusieurs espèces non encore déterminées, ces germes sont très petits, mobiles ou non, le plus souvent indépendants, mais parfois associés en chaînettes. La suspension microbienne possède, après fixation histologique, les caractères histochimiques des polyosides sulfatés; sa mise en évidence est assurée de façon automatique par histoautoradiographie de coupes de tube digestif de grillons ayant reçu une injection de radiosulfate de sodium en « tracer-dose » : 3 h après l'injection, la radioactivité de l'espace à germes est déjà élevée, et, en quelques jours, toute la suspension est marquée. La densité des autoradiographies montre que la concentration bactérienne atteint son maximum au niveau des buissons des villosités. Leur rôle pourrait donc être la constitution de foyers bactériens.

Chez les Orthoptères, les faits précédents n'ont été retrouvés que dans la super-famille des Grilloidea, c'est-à-dire dans les seuls cas où l'appareil excréteur est relié au tube digestif par un uretère. Dans ce groupe, six

genres (*Gryllus*, *Gryllomorpha*, *Nemobius*, *Mogoplistes*, *Oecanthus*, *Gryllotalpa*), représentant quatre des six familles de la faune française, ont été étudiés. Les ornementations chitineuses et les germes y existent toujours, même en l'absence de membrane péritrophique; quand celle-ci manque (*Gryllotalpa*), l'espace à microorganismes est confondu avec la lumière intestinale et les germes ne sont abondants qu'au niveau des villosités.

Les observations relatées montrent donc que l'intestin moyen des Grylloidea est plus court qu'on ne l'admettait jusqu'ici et que sa limite postérieure ne coïncide pas avec le point d'abouchement de l'appareil excréteur, qui s'ouvre entre l'iléon et le côlon. L'iléon est représenté par le segment à villosités qui constituait la zone postérieure du « mesenteron » défini par Bordas. L'intégration de ce segment au proctodeum rétablit la division anatomique de celui-ci en trois parties et, par suite, son homogénéité de structure dans l'ordre des Orthoptères. L'ornementation chitineuse de l'iléon est en rapport avec une fonction spéciale; ce segment constitue, en effet, une poche à microorganismes qui rappelle, par sa position anatomique et la localisation extra-cellulaire des germes, la panse rectale à flagellés des Termites.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) L. Cuénot, *Arch. Biol.*, 14, fasc. 2, 1896, p. 293-341.

(2) O. Sayce, *Proc. R. Soc.* Victoria, 2, série 2, 1898, p. 113-129.

(3) L. Bordas, *Ann. Sc. nat., Zool.*, 5, 1897, p. 1-208.

(4) K. J. Ander, *Opuscula Ent.*, suppl. 2, Lund, VII, 1939, 306 pages.

(5) G. Miquel, *Dipl. Et. sup.., Sc. nat.*, Paris, 1961 (dactyl.).

(6) L. Dufour, *Mém. Acad. roy. Sc.*, 7, 1841, p. 265-347.

(*Laboratoire de Biologie animale, S.P.C.N., Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le Moineau domestique peut développer son activité sexuelle et la maintenir dans l'obscurité complète.* Note (*) de MM. **Marcel Vaugien** et **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

La lumière est généralement considérée comme le facteur externe essentiel, voire spécifique, réglant le cycle reproducteur des oiseaux sauvages, tandis que d'autres influences émanant du milieu : température, nourriture, sollicitations impliquées dans le rythme journalier de vigilance, etc. sont souvent méconnues.

En opposition avec la notion classique qui confère un rôle gonado-stimulant fondamental à la lumière, les expériences originales de l'un de nous avaient révélé (1951-1952) la particularité de la Perruche ondulée, nidicole qui, non seulement manifeste une activité sexuelle intense dans l'obscurité complète mais, de plus, présente, dans ces conditions, une puberté précoce [1]. L'origine exotique de cette espèce soulevait la possibilité d'un comportement aberrant, aussi était-il opportun de soumettre à l'obscurité prolongée un oiseau indigène, comme le Moineau, dont le cycle annuel est nettement tranché.

— Des moineaux mâles (*Passer domesticus*), capturés en automne, furent gardés dans une volière extérieure. A partir de la fin de l'hiver, à deux reprises, plusieurs furent répartis, isolément ou par deux, dans de petites cages, dépourvues de perchoir, mesurant 45 cm de largeur, 70 cm de longueur et seulement 15 cm de hauteur. Les cages étaient installées dans une pièce totalement obscure dont la température restait toujours voisine de 18°. La nourriture, identique depuis la capture, se composait de millet, d'alpiste, de pâtisserie (pain de Savoie) et d'eau vitaminée.

La première expérience, entreprise le 13 mars 1961 alors que les testicules commençaient à se développer (moyenne : 42 mg), s'acheva après 34 jours d'obscuration. Le poids testiculaire moyen des cinq mâles sacrifiés après ce délai avait progressé jusqu'à 127 mg, tandis que celui des témoins demeurés dans la volière, à la lumière naturelle, atteignait 429 mg. Dans tous les cas, la gonade, en état de maturité, montrait de nombreux spermatozoïdes.

La seconde épreuve débuta le 20 avril, au moment de la pleine activité, et se prolongea durant 65 jours. Au terme de ce séjour, les testicules des quatre individus expérimentés étaient toujours actifs, leur poids moyen (432 mg) étant néanmoins un peu inférieur à celui relevé, au même moment, chez les mâles de la volière (460 mg).

— Il ressort de ces deux expériences que :

a. le développement sexuel printanier peut se poursuivre, mais plus lentement, malgré l'obscurité totale;

b. l'état de maturité, préalablement atteint, peut persister plus de deux mois en l'absence de lumière.

Les présents résultats sont en contradiction avec les expériences communément décrites qui, toutes, attestent que l'éclairement dispensé selon des durées variées, continues ou fractionnées, conditionne étroitement, dans toute son étendue, le cycle génital des nidicoles des régions tempérées ([2]).

— Le comportement singulier du Moineau peut s'interpréter de façon satisfaisante à l'aide de nos données récentes tendant à montrer que l'activité métabolique caractéristique de l'état de veille est, par sa durée ou sa distribution journalière, une condition fondamentale de la reprise sexuelle ([3]). Dans nos expériences, le Moineau, soustrait à l'incidence limitative de la période diurne naturelle, adopta un rythme différent de veille et d'alimentation mis en évidence par l'examen régulier des mangeoires dont le contenu diminua, chaque jour, au cours d'une période plus longue que celle observée pendant les jours courts.

La privation de lumière, corrélative d'un étalement de la période de veille, est ainsi compatible avec un niveau métabolique relativement élevé et maintenu que décelèrent, par ailleurs, les contrôles de la température rectale. Le cas du Moineau paraît donc s'identifier à celui de la Perruche ondulée et concourt à accréditer notre point de vue selon lequel *le régime métabolique de veille, entretenu par des prises de nourriture suffisamment rapprochées, constitue une condition physiologique essentielle régissant la gonadostimulation.*

Il convient de remarquer que la lenteur apparente du développement sexuel dans le noir pourrait être en rapport avec l'adaption initiale à l'obscurité qui, vraisemblablement, doit troubler le comportement alimentaire.

Conclusions. — *a.* Lorsque le Moineau domestique, vers la fin de l'hiver, est privé totalement de lumière, il peut présenter cependant un développement testiculaire marqué;

b. Au cours du printemps, les mâles parvenus à la maturité sexuelle manifestent encore, après un séjour de deux mois dans l'obscurité complète, une spermatogénèse intense;

c. La lumière ne semble pas être une condition indispensable, ni au développement printanier, ni au maintien de l'activité génitale du Moineau si, toutefois, la forme des cages utilisées lui permet de manger à discrétion;

d. Le comportement sexuel du Moineau privé de lumière, analogue à celui de la Perruche ondulée, paraît résulter de l'étalement de sa période de veille et d'alimentation qui n'est plus réglée par la période diurne des jours.

(*) Séance du 23 novembre 1961.

(1) L. VAUGIEN, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1706; 234, 1952, p. 1489; *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 87, 1953, p. 274-286.

(2) L. VAUGIEN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3352; 249, 1959, p. 1056; 250, 1960, p. 3220.

(3) Nous avons signalé que diverses espèces : Serin, Moineau, Linotte, Chardonneret, etc. reviennent au repos sexuel si elles sont éclairées seulement 8 h chaque jour dans des cages ordinaires. Néanmoins, L. T. Threadgold (1960) rapporte que le Moineau, en compagnie de femelles, présente une réponse sexuelle pour des durées d'éclairement plus courtes.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Nantes.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude, chez le Rat, des propriétés hémolytiques du lactose : apparition d'hémosidérine et accroissement de la sidérémie.* Note de MM. **Paul Louis Fournier** et **Maurice Piette** (1), transmise par M. René Fabre.

L'ingestion de lactose s'accompagne, chez le jeune Rat, de divers signes d'hémolyse : on note une élévation de la sidérémie ainsi qu'une apparition précoce d'hémosidérine dans la rate.

Récemment, nous avons observé que l'ingestion de lactose semble s'accompagner, chez le Rat, de phénomènes hémolytiques et de réactions compensatrices de la moelle osseuse (2), (3), (4). Des travaux antérieurs avaient montré l'influence éventuelle du lactose sur le comportement de la rate, parfois plus grosse et plus foncée (5). Depuis, la mise en évidence de l'augmentation du fer splénique paraît confirmer que la rate est bien impliquée dans un processus hémolytique (4).

Dans le présent travail, nous examinerons l'effet de l'administration du lactose sur le fer sérique et sur l'apparition de l'hémosidérine.

Première expérience. — *Conditions expérimentales.* — Soixante rats albinos de l'élevage du Laboratoire sont répartis, âgés de 1 mois, en deux lots semblables. Ceux d'un lot « témoin » reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon, 72,5; caséine purifiée, 15; huile d'arachide, 8; mélange salin, 3; mélange vitaminique, 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; TiO_2, 0,5. Le régime des rats du deuxième lot ne diffère du précédent que par l'incorporation de 30 % de lactose à la place d'une proportion équivalente d'amidon.

Tableau I.

Durée de l'expérience et nature des régimes.	Réticulocytes pour 100 hématies.	Fer splénique (en µg/g de tissu frais).	Hémosidérine splénique pour 10 animaux.			Fer sérique (µg/100 ml).
			abondante.	présente.	absente.	
Une semaine :						
Témoin	12 ± 0,8	109 ± 10	0	0	10	300
Lactose	13 ± 0,8	199 ± 14	1	2	7	413
Deux semaines :						
Témoin	5 ± 0,8	132 ± 10	0	0	10	348
Lactose	17 ± 1,9	314 ± 55	6	2	2	414
Trois semaines :						
Témoin	8 ± 1,4	161 ± 21	0	1	9	360
Lactose	19 ± 2,7	292 ± 29	6	1	3	433

Dix rats de chaque lot sont sacrifiés à la fin de chacune des trois semaines d'expérience. Sur chaque animal on détermine le taux de réticulocytes sanguins, le poids de la rate ainsi que sa teneur en fer; on recherche l'hémosidérine sur des frottis de rate, de foie et de moelle osseuse. Le fer

sérique est dosé sur le mélange des sérums des dix rats de chaque lot sacrifiés simultanément.

Résultats. — Les résultats indiquent, en accord avec des observations antérieures ([4]), que sous l'effet de l'ingestion de lactose le pourcentage des réticulocytes et la teneur en fer de la rate sont élevés (*voir* tableau I). En ce qui concerne le fer, on note d'autres modifications importantes : avec le lactose la sidérémie est, globalement, toujours augmentée et des dépôts d'hémosidérine, souvent abondants, se forment dans la rate après deux semaines d'expérience.

Deuxième expérience. — Entreprise sur 20 rats sacrifiés au bout de deux semaines, elle a pour objet de mieux préciser les relations possibles entre divers caractères de la rate et les sidérémies individuelles. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment.

Tableau II.

Lot témoin.						Lot lactose.					
	Caractères de la rate.						Caractères de la rate.				
Nos des Rats.	Couleur.	Poids (mg).	Teneur en fer (µg/g).	Hémosidérine.	Fer sérique (µg/100 cm³).	Nos des Rats.	Couleur.	Poids (mg).	Teneur en fer (µg/g).	Hémosidérine.	Fer sérique (µg/100 cm³).
1...	Rouge	232	84	0	228	11...	Rouge	189	196	0	378
2...	»	177	156	0	360	12...	Brune	224	316	+	355
3...	»	133	190	0	330	13...	Rose	135	392	++	336
4...	»	202	119	0	216	14...	Brune	250	523	+++	431
5...	Brune	414	95	0	324	15...	Rouge	196	153	0	312
6...	»	342	104	0	385	16...	Brune	720	359	+++	610
7...	Rouge	252	171	0	276	17...	Noire	744	318	+++	563
8...	Rose	228	152	0	336	18...	Rose	153	295	+	408
9...	Rouge	329	108	0	371	19...	Noire	264	160	0	300
10...	»	187	133	0	275	20...	Brune	204	249	+	328
Moyennes.....		250	131		310	Moyennes.....		308	296		402

Résultats. — La taille et la pigmentation de la rate ne traduisent que d'une façon très occasionnelle l'action du lactose. Par contre, l'influence du lactose sur l'enrichissement en fer de la rate et sur l'apparition d'hémosidérine apparaît beaucoup plus régulière. La relation entre ces deux derniers faits semble étroite. D'après les résultats obtenus au cours d'un ensemble d'expériences portant sur plus de 200 animaux, il ressort que, pratiquement, l'hémosidérine n'est jamais décelée dans les rates dont la teneur en fer est inférieure à 200 µg par gramme de tissu frais; pour une teneur égale ou supérieure à 250 µg, l'hémosidérine est toujours présente. En relation avec l'ingestion de lactose, le foie et la moelle osseuse présentent de l'hémosidérine en quantité notable chez quelques animaux dont la rate est fortement chargée en hémosidérine.

En ce qui concerne la sidérémie elle est toujours, en moyenne, élevée lorsque les rats ont reçu du lactose. Néanmoins, le taux du fer sérique est très variable d'un animal à un autre du lot lactose.

DISCUSSION. — Les résultats d'expériences antérieures [2], [3], [4], l'accroissement de la sidérémie, l'apparition de l'hémosidérine dans la rate s'accordent avec l'existence de phénomènes hémolytiques en relation avec l'introduction du lactose dans le régime des animaux.

A quel type de phénomène répond cette action du lactose ? L'hémolyse, assez légère, semble avoir tous les caractères d'un phénomène physiologique. Elle ne présente pas de caractère brutal car on ne note pas d'hémoglobinurie. Il n'existe pas non plus d'hémosidérinurie. Chez le jeune Rat, la réticulocytose, réaction compensatrice des organes hématopoïétiques, se maintient généralement sous l'effet du lactose à un niveau voisin de celui qui existe normalement au sevrage. L'accroissement du taux de la bilirubinémie est assez régulier mais peu important; celui de la sidérémie peut être très marqué, mais de façon inconstante ou transitoire. L'élévation de la teneur en fer de la rate, les dépôts d'hémosidérine qui l'accompagnent, semblent les signes les plus caractéristiques des effets hémolytiques consécutifs à l'ingestion de lactose. Mais de tels signes sortent-ils du cadre d'une activité physiologique ? Nullement, puisque, indépendamment de l'administration de lactose, on assiste à un enrichissement progressif de la rate en fer (*voir* tableau I, lot témoin) : de 80 µg par gramme au sevrage, la teneur s'élève pour atteindre 250 µg à la puberté. Dès ce moment-là s'observent des dépôts d'hémosidérine, tandis qu'on note une forte élévation de la sidérémie.

Ainsi, l'action hémolytique en relation avec l'ingestion de lactose apparaît essentiellement comme une série de modifications dans l'intensité et la chronologie des processus physiologiques normaux.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Allez.
(2) P. FOURNIER et M. PIETTE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1565.
(3) P. FOURNIER et M. PIETTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 942.
(4) P. FOURNIER et M. PIETTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2762.
(5) P. FOURNIER, H. SUSBIELLE et J. BESCOL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3621.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition*, 16, *rue de l'Estrapade*, *Paris* et *Laboratoire d'Hématologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

NUTRITION. — *Solidarité des besoins énergétique et protéique de croissance : l'ajustement spontané des calories et des protides.* Note (*) de MM. **Jean Abraham**, **Claude Calet**, **Alain Rerat** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Poulet et le Rat en croissance, ingérant séparément un repas protéique contrôlé et un repas calorique offert *ad libitum*, la consommation spontanée d'énergie dépend de la valeur biologique des protides.

L'un de nous a montré que l'efficacité des protides alimentaires pouvait varier selon leur modalité d'ingestion. Pour une même quantité de farine de poisson ingérée, la croissance du Poulet est plus faible lorsque cette farine est incluse dans un régime mixte que lorsqu'elle est allouée séparément et que l'animal dispose *ad libitum* d'un régime protéiprive. Cette différence d'efficacité ne s'observe plus avec le tourteau d'arachide (1). La libre consommation du repas énergétique indiquait une relation entre la valeur biologique des substances azotées et les calories spontanément ingérées. C'est ce point que nous avons voulu préciser. Dans nos modalités expérimentales, chaque animal dispose simultanément de deux rations : une ration apportant la même quantité limitée d'azote sous forme de différents protides et une ration protéiprive fournissant les calories et les sels, offerte à volonté. Les vitamines sont incluses tantôt au repas protéique, tantôt au repas protéiprive. L'ingestion d'azote est donc toujours identique sur le plan quantitatif alors que l'ingestion d'énergie est laissée au choix de l'animal. Les calories consommées sont calculées à partir de la somme de l'ingéré sec des deux rations à l'aide des coefficients arrondis d'Atwater.

Expérience sur Poulet. — Les matières azotées suivantes : farine de poisson, tourteau de soja cuit, tourteau d'arachide, ont été étudiées sur le poussin mâle âgé de trois semaines et élevé en cage individuelle. Les résultats portent sur le gain de poids et les consommations d'azote et de calories métabolisables.

	Arachide.	Soja.	Poisson.
Gain de poids (g/j)	6,18	8,00	12,15
Azote ingéré (mg/j)	646	644	650
Calories ingérées par jour	109	116	136
Calories par gramme d'azote ingéré	168	180	209

On observe une évolution parallèle entre la croissance des poussins, l'efficacité des matières azotées, la consommation de calories. Le rapport « calories/azote », déterminé par le poussin lui-même, est d'autant plus élevé que les protides sont de plus haute valeur.

Expériences sur le Rat. — Elles ont donné lieu à plusieurs essais poursuivis dans des stations différentes. L'un de ceux-ci (poids moyen au départ :

95 g; durée : 56 jours) a porté sur la farine de poisson et le tourteau d'arachide utilisés en quantités variables. En voici les résultats moyens :

Protides.	Azote ingéré (mg/j).	Gain de poids (g/j).	Calories ingérées (cal/j).	Calories par gramme d'azote ingéré.
Poisson	288	3,31	59,9	208
Arachide	288	2,19	51,7	179
Poisson	192	2,28	57,1	297
Arachide	192	1,46	47,0	245
Poisson	96	1,22	47,9	499
Arachide	96	0,53	39,2	408

La consommation spontanée d'énergie augmente avec la quantité et la qualité des protides ingérés. Le rapport « calories/azote » est toujours plus élevé avec le poisson qu'avec l'arachide et l'écart est d'autant plus marqué que la quantité d'azote ingéré est plus faible. L'autre essai (poids moyen au départ : 50 g; durée : 30 jours) a fait appel à un plus grand nombre de protides apportant toujours 200 mg d'azote par jour. Le tableau suivant permet de comparer les valeurs du rapport « calories/azote » (calories consommées par gramme d'azote) et les valeurs du Coefficient d'Efficacité Protéique mesuré directement par la méthode classique (C.E.P. : gain de poids en grammes par gramme de protides ingérés).

Protides.	Rapport $\frac{\text{calories}}{\text{azote}}$.	C. E. P.
Farine de poisson	150	2,3
Caséine + cystine	132	2,1
Farine de soja cuit	122	2,0
Farine d'arachide	109	1,8
Gluten de blé	98	0,8

Les écarts entre les résultats des deux essais peuvent être expliqués par les différences de durée et de poids de départ.

On peut réunir nos différents résultats et les exprimer en valeur relative en prenant le poisson comme protide de référence :

	Rat.		Poulet.	
	Coefficient de rétention azotée.	$\frac{\text{Calories}}{\text{Azote}}$.	Coefficient de rétention azotée.	$\frac{\text{Calories}}{\text{Azote}}$.
Farine de poisson	100	100	100	100
Caséine + cystine	96	88	–	–
T. soja cuit	90	81	79	86
T. d'arachide	70	73	66	80
Gluten de blé	35	65	–	–

Dans l'ensemble, la hiérarchie des différents protides établie à partir de la valeur du rapport « calories/azote » concorde bien avec celle qu'indique

le coefficient de rétention azoté, moyen classique de mesurer l'efficacité protéique. On obtient le même classement relatif qu'il s'agisse du Rat ou du Poussin.

Le phénomène d'ajustement calorico-azoté montre que le besoin énergétique est contingent des modalités de couverture du besoin protéique. Spontanément l'animal consomme d'autant plus d'énergie qu'il reçoit des protides de plus haute valeur. La croissance détermine un besoin spécifique d'énergie, tant pour les matériaux stockés que pour l'excretum calorique de toute synthèse. Comme la croissance dépend pour une bonne part de la valeur biologique des protides de la ration, on comprend que l'ingestion de protides de haute efficacité nécessite plus d'énergie que celle de protides médiocres.

Sur le plan pratique, on est conduit à penser que les régimes mixtes habituels sont incompatibles avec la complète efficacité des protides : défaut de calories avec les protides de haute valeur biologique, excès de calories avec les protides de médiocre valeur.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) CL. CALET, C. JOUANDET et J. BARATOU, *Ann. Biol. Anim., Biochim. Biophys.*, 1, 1961, p. 5.

(Centre de Recherches sur la Nutrition, C.N.R.S., Bellevue;
Station de Recherches avicoles, C.N.R.Z., Jouy-en-Josas;
Station de Recherches sur l'Élevage, C.N.R.Z., Jouy-en-Josas.)

BIOLOGIE MARINE. — *L'hermaphrodisme chez* Marthasterias glacialis *L.*

Note (*) de MM. **Robert Delavault** et **Giuseppe Cognetti**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Marthasterias glacialis est susceptible de présenter des cas d'hermaphrodisme. L'examen d'individus provenant de diverses localités italiennes permet de chiffrer à 1 dixième environ la proportion des hermaphrodites observés. Ce résultat permet d'intégrer *Marthasterias glacialis* parmi les Astérides à gonochorisme labile.

Des cas d'hermaphrodisme ont été signalés parmi les Astérides. On en connaît au moins un chez *Asterias rubens* : Retzius ([1]), et un autre chez *Asterias gronlandica* : Lieberkind ([2]). Il y aurait même, chez *Asterias forbesi*, une véritable inversion du sexe : Aldrich et Aldrich ([3]).

De notre côté nous avons montré que les hermaphrodites peuvent être assez nombreux chez *Echinaster sepositus* : Delavault ([4]), Cognetti et Delavault ([5]).

Par ailleurs nous avions déjà, à propos de *Marthasterias glacialis*, relevé des cas d'hermaphrodisme, sans cependant publier ces observations venant compléter celles de Cuénot ([6]) et de Buchner ([7]).

De cet ensemble de données, nous avons déduit qu'il existe, parmi les Astérides, une sorte de « gradient » des types sexuels, allant de ceux où le gonochorisme est extrêmement rigide, à ceux où l'hermaphrodisme représente la règle la plus générale. Entre ces deux extrêmes se situent ceux où le gonochorisme est labile : Cognetti et Delavault ([5]).

Il nous manquait donc d'avoir fourni, à propos de *Marthasterias glacialis* des précisions sur l'histologie des gonades hermaphrodites et sur l'estimation de la proportion possible des hermaphrodites. C'est cette mise au point qui fait l'objet de notre Note.

Les *Marthasterias* ont été récoltées, à différentes saisons, à Naples, à Livourne et à Porto-Torres (petite localité de la côte nord-occidentale de la Sardaigne). Les gonades ont été prélevées, fixées, débitées en coupes sériées et examinées après coloration à l'hématoxyline ferrique.

Au total nous avons utilisé 44 individus.

Résultats. — L'hermaphrodisme se manifeste, soit par l'apparition de cellules aberrantes plus ou moins nombreuses, soit par une répartition plus ou moins désordonnée de territoires spermato- ou ovogénétiques dans les gonades.

Ainsi de rares ovocytes peuvent naître dans un testicule. C'est ce que nous avons observé chez deux animaux pêchés à Livourne au mois d'avril. L'anomalie n'affecte que les gonades d'un seul bras; les autres glandes sont des testicules normaux.

Les ovocytes contenus dans un testicule sont, par contre, beaucoup plus nombreux chez un animal récolté à Naples, en septembre. Dans cette gonade, c'est une véritable poussée ovogénétique qui se manifeste.

La structure des gonades hermaphrodites se complique encore chez un animal pêché à Porto-Torres, en novembre. Ici c'est un véritable hermaphrodisme « en mosaïque » qu'on observe. Les gonades montrent d'ailleurs des aspects différents d'un bras à l'autre. Elles sont du type mosaïque dans deux d'entre eux; dans un autre, elles ne contiennent que du tissu « vésiculeux » dont la structure se rapproche de celle déjà décrite chez d'autres Astérides : Bacci ([8]), Delavault et Cognetti ([9]). Dans les deux autres bras, enfin, on trouve des ovaires normaux.

La répartition de ces hermaphrodites se présente comme suit, parmi les individus unisexués :

	Naples.	Livourne.	Porto-Torres.
Femelles	22	6	0
Mâles	5	7	0
Hermaphrodites	1	2	1
TOTAL	28	15	1

Les hermaphrodites sont donc représentés dans une proportion de 0,99 pour 100.

Conclusion. — *Marthasterias glacialis* est une espèce gonochorique susceptible de présenter des hermaphrodites tels que l'orientation anormale des gonocytes se manifeste aussi bien dans les testicules que dans les ovaires.

Comme chez *Echinaster sepositus*, la labilité sexuelle n'est donc pas une propriété exclusive d'un sexe (Delavault) ([4]).

Par ailleurs, nous vérifions bien que *Marthasterias glacialis* peut être placée dans le « gradient » dont nous avons parlé précédemment. Elle s'y situe au voisinage d'*Echinaster sepositus* dont la proportion des hermaphrodites atteint 4 % à Naples : Delavault ([4]), et 5 % à Livourne : Cognetti et Delavault ([5]).

(*) Séance du 20 novembre 1961.
([1]) *Biol. Untersuch.*, 16, 1911, p. 69-72.
([2]) *Vid. Medd. Dansk. nat. Foren.*, 72, 1921, p. 121-126.
([3]) *Notulæ Nat. Ac. Nat. Sc. Philad.*, n° 276, 1955, p. 1-2.
([4]) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 32, 1960, p. 41-55.
([5]) *Cah. Biol. mar.*, 1, 1960, p. 421-432.
([6]) *Arch. Zool. exp. gén.*, 5 *bis* suppl., 1887, p. 1-144 (*cf.* p. 127).
([7]) *Zool. Anz.*, 38, 1911, p. 315-319.
([8]) *Arch. Zool. Ital.*, 34, 1949, p. 49-73 (*cf.* p. 55).
([9]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 984.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay,* et *Institut de Zoologie de l'Université de Modène.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure chimique du lysozyme de blanc d'œuf de poule : la formule développée.* Note (*) de M[me] **Jacqueline Jollès** et M. **Pierre Jollès**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La formule développée complète du lysozyme de blanc d'œuf de poule est indiquée dans la présente Note.

Des recherches récentes ([1]), ([2]) avaient permis d'attribuer au lysozyme de blanc d'œuf de poule une formule provisoire comprenant : *a.* l'enchaînement N-terminal qui a pu être intégré dans une séquence de 61 acides aminés, ce qui correspond à la moitié de la molécule; *b.* une séquence de 51 acides aminés; *c.* l'enchaînement C-terminal Gly.Cys-.Arg.Leu.OH; *d.* deux groupes de peptides obtenus par hydrolyse trypsique (« unités trypsiques ») Asp (NH_2).Arg et Cys-.Lys.Gly.(Thr, Asp).Val.Glu (NH_2).Ala.Try.Ileu.Arg.

Grâce à l'étude de quatre peptides (« unités chymotrypsiques ») contenus dans un hydrolysat chymotrypsique de la protéine réduite par l'acide thioglycolique, puis traitée par l'acide iodacétique, la formule de la structure chimique du lysozyme a pu être complétée.

Les peptides ont été isolés non plus sur Dowex 50 X 2, mais sur Dowex 1 X 2. Une colonne de 125 × 4 cm a permis la séparation des peptides provenant de 400 mg de lysozyme réduit (solutions tampons à base de collidine et d'acide acétique). 26 pics ont été caractérisés (CrC 1 à CrC 26). Un grand nombre de peptides contenus dans ces pics avaient déjà été étudiés [unités chymotrypsiques provenant du lysozyme dénaturé par la chaleur ou réduit et séparés sur Dowex 50 X 2 ([2]), ([3])]. Mais les quatre peptides qui ont permis d'établir la formule développée de la protéine (tableau I) n'avaient pas encore été isolés : ou bien ils avaient un

TABLEAU I.

Étude de quelques unités chymotrypsiques du lysozyme réduit.

Peptide.	R_f(*).	m(**).	Structure.
CrC 4	0,03	+0,65	Arg.Asp(NH_2)
CrC 6	0,18	+0,30	Ileu.Arg.Gly.SCMCys.Arg.Leu (***)
CrC 14	0,16	+0,50	Ser.Arg.Try
CrC 20	0	0	Arg.SCMCys.Lys.Gly.(Ser, Thr, Asp).Val. Glu(NH_2).Ala.Try (***)

(*) R_f solvant : butanol-acide formique-eau (75 : 15 : 10, v/v); papier Whatman n° 1; 18 h; 20°.
(**) Mobilité m à pH 6,5; 2 h; 750 V (m du glucose = 0; m de Arg = +1).
(***) Structures chimiques déterminées après analyse (autoanalyseur Technicon) par des méthodes classiques (hydrolyses trypsique et pepsique, action de la carboxypeptidase, méthode d'Edman).

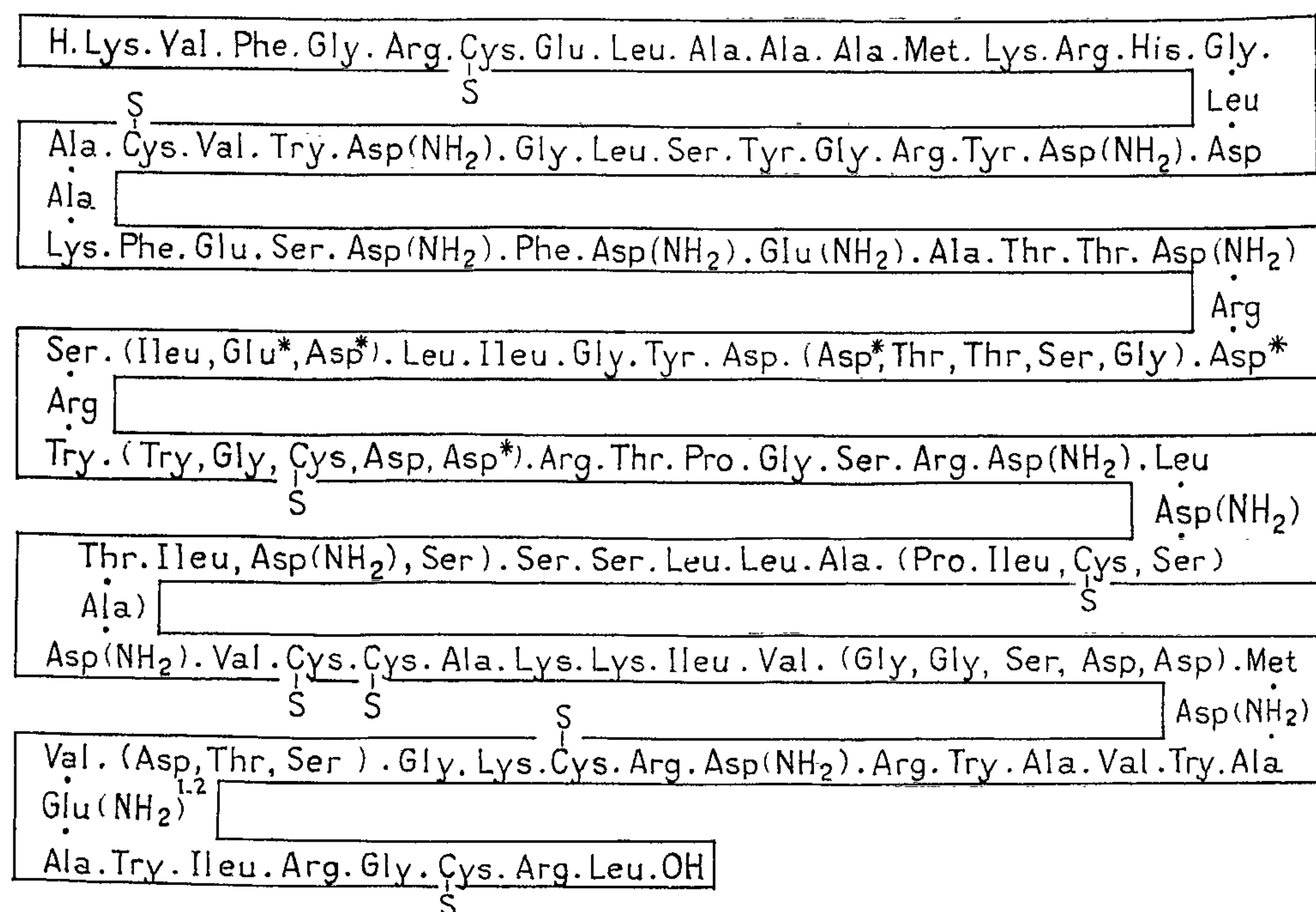
caractère fortement basique ou aromatique et, grâce à la purification sur Dowex 1 X 2, il était possible d'éviter les pertes importantes dues à une adsorption sur Dowex 50 X 2; ou bien ils contenaient des demi-résidus

de cystine, ce qui rendait nécessaire la réduction du lysozyme dans des conditions conservant le tryptophane intact.

Le peptide CrC 6 contient la séquence C-terminale du lysozyme : Gly.Cys-.Arg.Leu.OH.CrC 6 permet donc de placer du côté N-terminal de cette séquence les deux unités trypsiques : Cys-.Lys.Gly.(Thr, Asp). Val.Glu (NH_2).Ala.Try.*Ileu.Arg*, car Ileu.Arg est la séquence N-terminale de CrC 6.

TABLEAU II.

Structure chimique primaire du lysozyme de blanc d'œuf de poule : la formule développée.



(*) Il n'a pas été déterminé si ces résidus sont amidés ou non.

Le peptide CrC 20 permet de prolonger la nouvelle séquence C-terminale du lysozyme établie ci-dessus d'un résidu d'arginine : Arg.Cys-.Lys.Gly. (Ser, Thr, Asp).Val.Glu (NH_2).Ala.Try.Ileu.Arg.Gly.Cys-.Arg.Leu.OH.

Le peptide CrC 4 réunit la séquence N-terminale de 61 acides aminés du lysozyme [1] (H. Lys.Val.Phe...*Ser.Arg*) à la séquence de 51 acides aminés dont l'acide N-terminal est Try (obtention d'une séquence de 112 acides aminés).

L'unité trypsique Asp (NH_2).Arg se trouvait donc placée entre la longue séquence N-terminale de 112 acides aminés et la nouvelle séquence C-terminale. L'isolement de l'unité chymotrypsique CrC 4 a permis de vérifier ce fait : dans le lysozyme, la chymotrypsine a donc rompu deux fois la chaîne peptidique au niveau du groupement carboxylique d'un résidu d'asparagine précédant un résidu d'arginine.

Ces recherches, dont le détail sera publié ultérieurement, ont permis d'attribuer au lysozyme de blanc d'œuf de poule la formule complète indiquée dans le tableau II : il s'agit d'une chaîne peptidique unique de 131 acides aminés. L'enchaînement des quelques acides aminés encore entre parenthèses restera à préciser. L'étude de la disposition des ponts ...S-S... des résidus de cystine est actuellement en cours (structure tertiaire).

Le lysozyme est la première protéine contenant à la fois tous les acides aminés habituels (notamment cystine, méthionine et tryptophane) dont la structure primaire a pu être établie.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. JOLLÈS et P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 407.

(2) J. JOLLÈS, P. JOLLÈS et J. JAUREGUI-ADELL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1319.

(3) P. JOLLÈS, J. JOLLÈS et J. JAUREGUI-ADELL, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 96.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Influence sur l'activité sympathicolytique de la position en α ou en β de l'hydrogène fixé sur le carbone 3 de la molécule de certains alcaloïdes indoliques.* Note (*) de M. RAYMOND-HAMET, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré précédemment que deux stéréoisomères de la québrachine, la pseudoyohimbine [1] et l'épiisoyohimbine [2] — dont l'hydrogène fixé sur le carbone 3 se trouve en position β — sont presque totalement dépourvus de l'activité sympathicolytique des stéréoisomères correspondants chez lesquels ce même hydrogène est en position α.

Nos recherches sur les spectres ultraviolets des alcaloïdes du *Picralima nitida* (Stapf) T. et H. Durand nous ayant permis de classer chimiquement ces substances dont la constitution était restée jusqu'alors tout à fait inconnue, nous avons été amené à rapprocher un de ces alcaloïdes, l'akuammigine [3], d'une base découverte par nous [4] dans les écorces de *Pseudocinchona mayumbensis* (Good) Raymond-Hamet, la mayumbine. Sir Robert Robinson et A. F. Thomas [5] ont confirmé ce rapprochement et démontré que l'akuammigine est un stéréoisomère de la Δ-yohimbine qui n'est elle-même qu'un stéréoisomère de la mayumbine et de la tétrahydroalstonine [6]. La formule de constitution de cette dernière (et par conséquent celle de la Δ-yohimbine, de la mayumbine et de la tétrahydroalstonine) a été complètement élucidée par Elderfield et Gray [7], à l'exception toutefois de la position de la double liaison du noyau E que ces chimistes avaient placée entre les C_{15} et C_{16} alors qu'elle se trouve entre les C_{16} et C_{17} [8]. Plus récemment E. Wenkert [9] s'est basé sur la position de l'hydrogène fixé sur le C_3 de plusieurs alcaloïdes indoliques pour répartir ces bases en deux grands groupes suivant que cet hydrogène se trouve en position α ou en position β, et il a rangé dans le premier de ces groupes l'épiisoyohimbine, la ψ-yohimbine et l'akuammigine, dans le second la Δ-yohimbine et la tétrahydroalstonine.

On s'explique ainsi que, comme la pseudoyohimbine et l'épiisoyohimbine, l'akuammigine soit presque totalement dépourvue de l'activité sympathicolytique que possèdent au contraire la mayumbine, la Δ-yohimbine et la tétrahydroalstonine [10]. Le tracé qui est joint à cette Note apporte un nouveau témoignage de la presque totale inactivité pharmacologique de l'akuammigine. Il montre, en effet, qu'après injection de 1 mg/kg d'akuammigine, l'hypertension adrénalinique n'est aucunement modifiée cependant qu'après celle de 2, et même de 5 mg de cette base par kilogramme, elle n'est que très faiblement réduite (40 au lieu de 60 mm Hg dans le premier cas, 42 au lieu de 60 dans le second) et encore redevient-elle telle qu'elle était initialement si l'on renouvelle l'injection d'adrénaline. Sur la pression artérielle, l'akuammigine est également presque entièrement inactive.



Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : contractions respiratoires enregistrées au moyen de l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey; 3e et 5e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 5, 6, 8, 9 et 10, 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 10 mg; en 4, 20 mg; en 7, 50 mg de chlorhydrate d'akuammigine pure de T. A. Henry. Tracés réduits de 55 %.

Après injection de 1 mg/kg la pression est passée de 209 à 202, 210, 207, 214, 210, 212, 206 et 214, c'est-à-dire s'est très faiblement haussée. Après celle de 2 mg/kg, elle a varié de 216 à 204, 192, 214 et 208, donc a manifesté une baisse légère. Après celle de 5 mg/kg, elle ne s'est abaissée que de 214 à 182 puis est remontée rapidement à 202. La seule activité pharmacologique marquée que nous ayons constatée après injection de cette dose totale de 8 mg/kg, a été une légère bradypnée, les contractions respiratoires passant finalement de 8 à 6 par minute et montrant une nette irrégularité de leur rythme.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 896.

(2) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2009.

(3) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 560.

(4) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2354.

(5) Sir ROBERT ROBINSON et A. F. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3479.

(6) RAYMOND-HAMET et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 431.

(7) R. C. ELDERFIELD et A. P. GRAY, *J. org. Chem.*, 16, 1951, p. 215.

(8) M.-M. JANOT, R. GOUTAREL et J. MASSONNEAU, 234, 1952, p. 850; F. E. BADER, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1952, p. 215.

(9) E. WENKERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6417.

(10) La dose sympathicolytique moyenne, telle que nous l'avons définie précédemment est, pour la tétrahydroalstonine, de 4 mg/kg.

VIROLOGIE. — *Modification du virus aphteux par culture sur œuf embryonné.* Note (*) de MM. **Jean Fontaine, Horst Georg Petermann, Robert Lang, Raoul Camand** et **Éleuthère Leftheriotis**, transmise par M. Gaston Ramon.

La multiplication du virus aphteux par culture sur œuf embryonné, lapin, souriceau nouveau-né, etc. a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux (1) à (16). Bien que nos recherches en ce sens aient débuté en 1954, nous avons attendu d'avoir un ensemble de résultats précis pour les exposer.

Les trois types de virus O, A et C ont été ainsi cultivés sur œuf, mais nous bornerons notre exposé au virus C seulement dont la souche de départ fut un virus adapté à la culture Frenkel.

Les œufs étaient incubés 12 jours puis inoculés par voie intraembryonnaire et chorioallantoïdienne. La présence du virus dans les membranes et les embryons récoltés 2 à 4 jours après l'inoculation a été systématiquement vérifiée sur culture de cellules de reins de porc. Le plus souvent possible, les titrages étaient faits sur souriceaux et sur bovins, quelquefois sur œufs. Deux lignées sur œufs ont été ainsi obtenues et, si nous appelons P les passages sur reins de porc et E les passages sur œufs, et plaçons en indice le nombre de passages directs, nous en sommes actuellement à :

1re lignée : E 3, P 1, E 4, P 1, E 80;

2e lignée : E 1, P 1, E 4, P 1, E 77.

Les caractéristiques principales de ces deux souches sont les suivantes :

1re lignée : conservation de la virulence pour le bovin après 80 passages directs sur œuf (tableau I), conservation du type sérologique;

TABLEAU I.

Nombre de passages directs sur œufs après E 3, P 1, E 4, P 1.	Titres infectieux 50 %. Souriceaux.	Cellules de reins de porc.	Bovins.	Œufs
E 6, P 2	$10^{-5,6}$	$10^{-7,2}$	$10^{-4,2}$	$\geqq 10^{-3}$
E 13	–	$10^{-3,5}$	–	–
E 20	–	$10^{-5,25}$	–	–
E 22	10^{-3}	$10^{-5,8}$	$10^{-2,67}$	–
E 33	10^{-4}	$10^{-3,5}$	$10^{-1,37}$	–
E 42	10^{-4}	$10^{-5,5}$	10^{-1}	$10^{-3,2}$
E 52	$10^{-4,6}$	$\geqq 10^{-6}$	$10^{-2,2}$	–
E 62	$\geqq 10^{-5,6}$	$10^{-5,4}$	$10^{-2,12}$	–
E 66	–	$10^{-7,16}$	–	–
E 76	$\leqq 10^{-2,3}$	$10^{-5,5}$	–	–
E 77	–	$10^{-4,75}$	–	–
E 80	$\# 10^{-1}$	$10^{-4,75}$	0	–

2e lignée : perte progressive du pouvoir pathogène pour le bœuf et conservation du pouvoir immunigène (tableau II).

TABLEAU II.

Nombre de passages directs sur œufs après E 1, P 1, E 4, P 1.	Titres infectieux 50 %.	
	Cellules de reins de porc.	Souriceaux.
E 15	$10^{-5,4}$	–
E 18	$10^{-4,5}$	–
E 28	$10^{-3.3}$	–
E 28, P 1, E 6	$10^{-4.2}$	–
E 34	$10^{-4,4}$	$10^{-2,3}$
E 40	10^{-4}	$\leq 10^{-1}$
E 41	$10^{-4,5}$	–
E 50	$10^{-4,25}$	–
E 66	$10^{-4,5}$	–
E 74	$10^{-4,5}$	$< 10^{-1}$
E 75	$> 10^{-5,5}$	–
E 77	10^{-5}	$< 10^{-1}$

L'innocuité et les propriétés immunigènes de cette 2e lignée ont été vérifiées sur bœufs pour plusieurs passages :

34e *passage.* — Le titrage sur trois bovins a fait apparaître, 48 h après l'inoculation, un très petit aphte de type C sur la langue de l'un d'eux, à un point d'inoculation de la dilution 10^{-1}. Ces trois bœufs, conservés 14 jours sans signe de fièvre aphteuse, ont été inoculés ainsi que deux témoins avec 10 000 U. I. 50 % de virus C bovin. Les témoins ont fait une maladie généralisée et les autres animaux ont seulement présenté une lésion locale d'inoculation.

40e *passage.* — Six bovins ont été inoculés dans la langue et en intramusculaire. Après 18 jours sans signe de fièvre aphteuse, leur sérum est récolté et titré par séroneutralisation sur culture de cellules rénales [16]. Avant inoculation, trois de ces animaux n'avaient pas d'anticorps et deux avaient un sérum de titre $10^{-0,15}$. Après 18 jours les titres ont été : $10^{-2,55}$, $10^{-1,95}$, $10^{-1,1}$, $10^{-2,55}$ et $10^{-2,45}$.

41e *passage.* — Quinze animaux ont reçu chacun 3 ml, en intralinguale et en vingt points, d'une dilution à 1/10, et 10 ml en intramusculaire d'une dilution à 1/2. Après 3 jours, quatre animaux seulement ont eu un aphte sur la langue. Aucun n'a eu de lésions de généralisation.

65e *passage.* — Quinze animaux ont été inoculés dans les mêmes conditions que précédemment. Après 2 jours, deux animaux seulement ont présenté des aphtes limités de type C sur la langue. Après 3 jours, cinq ont eu des lésions nécrotiques de l'épithélium lingual. Aucun n'a eu de lésions de généralisation après une semaine.

Nos recherches se poursuivent encore et les résultats obtenus avec les virus O et A seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) J. B. BROOKSBY, *Proc. Roy. Soc. Med.*, 51, 1958, p. 1-8.
(2) G. CIACCIO et P. GIROUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 496.
(3) R. G. CUNHA et M. G. GUERREIRO, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 596.
(4) J. H. GILLESPIE, *Corn. Vet.*, 45, 1955, p. 170.
(5) A. KOMAROV, *Refuah vet.*, 14, 1957, p. 56.
(6) C. PALACIOS et R. A. FUENTES, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 611.
(7) A. PARAF, J. ASSO, J. VERGE et L. DHENNIN L. *Bull. Off. Int. Epiz.*, 51, 1959, p. 61,
(8) U. SCHMIDT, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 599.
(9) B. SCHNEIDER, *Mh. Tierheilk*, 8, 1956, p. 176.
(10) H. H. SKINNER, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 634.
(11) TESTI, *Zooprofilassi*, 13, 1958, p. 47.
(12) J. VERGE, A. PARAF, L. DHENNIN et J. ASSO, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 619.
(13) H. G. PETERMANN, J. FONTAINE, R. LANG, R. CAMAND et E. LEFTHERIOTIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1845.
(14) H. G. PETERMANN, J. FONTAINE, R. LANG, R. CAMAND et E. LEFTHERIOTIS, *Symposium*, 8-9 octobre 1960, Friedrich Loëffler Institut, Insel Riems.
(15) A. PARAF, J. ASSO, M. FOUGEREAU, J. VERGE et L. DHENNIN L. *Symposium*, 8-9 octobre 1960, Friedrich Loëffler Institut, Insel Riems.
(16) C. MACKOWIAK, R. LANG, J. FONTAINE et H. G. PETERMANN, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 571-582.

(*Institut Français de la Fièvre aphteuse, Lyon.*)

VIROLOGIE. — *Interférence isotypique* in vitro *par le virus de Rous inactivé par les rayons ultraviolets.* Note (*) de Mme **Alice Goldé**, MM. **Raymond Latarjet** et **Philippe Vigier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le virus des Rous est inactivé par la radiation 2 537 Å selon un processus à un coup. Le virus ayant reçu huit coups létaux inhibe jusqu'à 95 % la production de virus actifs par des cultures de cellules.

L'interférence isotypique par virus irradié a été étudiée dans les cas du bactériophage T_2 ([1]), ([2]), du virus grippal ([3]) à ([6]), du virus de Newcastle ([7]), et mentionnée dans le cas du virus cancérigène de Rous ([8]). Nous avons entrepris l'étude de ce dernier.

Le virus de Rous (souche à haut titre de Bryan) a été irradié en couche mince (1 mm) avec une lampe germicide. La dose du rayonnement ultraviolet 2 537 Å était mesurée en unités absolues ([9]), compte tenu de l'absorption par le milieu de suspension constitué de 80 % de M.199 et 20 % de sérum. Le virus irradié et le virus non irradié étaient alors inoculés à des cultures de fibroblastes d'embryon de poule en couche unique, dans des boîtes de Pétri en atmosphère à 5 % de CO_2 ([10]). La dose de virus actif était de 0,01 à 0,15 unité pock, soit environ 0,2 à 3 « particules infectieuses » par cellule; celle du virus irradié représentait quatre à vingt fois plus de particules (tableau I). L'infection était assurée, pour chaque virus, par contact de 1 h avec les cellules. Après lavage, la culture était maintenue en incubation; le virus produit était titré après un, deux, et trois jours, par numération des pocks formés sur la membrane chorioallantoïdienne de l'œuf embryonné. Dans quelques cas, on a titré les cellules productrices de virus (centres infectieux).

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° Le rayonnement ultraviolet inactive le virus selon un processus à un coup. La dose qui abaisse le titre infectieux au dixième de sa valeur est égale à 3 000 ergs-mm^{-2}.

2° Le virus irradié à la dose de 12 000 ergs-mm^{-2} (survie 10^{-4}), et inoculé aux cultures 1 h avant le virus actif, abaisse la production de virus. Les titres obtenus après un ou deux jours se situent entre 25 et 4 % de ceux des témoins (tableau I). Il abaisse en même temps le nombre des centres infectieux. Ainsi, dans l'expérience 2, celui-ci représentait 18 % de celui du témoin.

3° Au sein d'une même expérience, l'interférence augmente avec la multiplicité d'infection par le virus irradié (tableau I, expériences 6*a* et 6*b*).

4° Dans cette même expérience, l'interférence n'a pas augmenté lorsqu'on a élevé la dose de rayonnement de 12 000 à 24 000 ergs-mm^{-2} (tableau I, expériences 6*b* et 6*c*).

5° L'interférence peut encore se produire lorsque le virus inactif est inoculé en même temps que le virus actif, ou même une heure après ce dernier (tableau II, expériences 1 et 2); ce fait n'est pourtant pas constant (expérience 6).

6. L'addition réitérée de virus irradié 1, 3, 5 et 7 h après l'infection par le virus actif n'accroît pas l'interférence consécutive à une seule inoculation par le virus irradié 1 h avant l'infection.

7. Le virus irradié interfère encore lorsqu'il est inoculé un jour avant le virus actif, mais non lorsqu'il l'est deux jours avant. La durée de l'état réfractaire des cellules induit par le virus irradié est donc compris entre un et deux jours. Ceci peut expliquer la diminution de l'interférence qu'on observe dès le second jour.

Ces premières expériences montrent que le virus de Rous inactivé par les rayons ultraviolets produit une interférence isotypique comparable, par son importance et par sa durée, à celles que produisent les virus non oncogènes étudiés à ce jour ([14]).

TABLEAU I.

Interférence par le virus irradié Vi inoculé 1 h avant le virus actif Va.

Expérience n°	Dose ultraviolette (ergs. mm⁻²).	Multiplicité d'infection (*).		Titre du virus produit (**).		
		Vi.	Va.	1 jour.	2 jours.	3 jours.
1	12 000	10	1	4	4	–
2	»	10	1	–	6	–
3	»	10	1	10	25	
4	»	12	3	–	15	–
5	»	4	0,2	–	25	–
6*a*	»	8	2	10	–	33
6*b*	»	60	2	2,5	–	8
6*c*	24 000	60	2	4	–	13

(*) En particules virales par cellule.
(**) En pour-cent du titre des cultures témoin infectées avec le virus actif seul.

TABLEAU II.

Interférence en fonction du moment de l'addition du virus irradié (*) par rapport à celui du virus actif.

Expérience n°	Moment du titrage (jours).	Titre du virus produit [*voir* tableau I (**)].			
		— 1 h.	0 h.	1 h.	4 h. (*)
1	1	4	–	28	–
	2	4	–	20	–
2	1	–	20	–	–
	2	6	12	–	–
6	1	10	68	105	71
	3	33	95	120	129

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) S. E. LURIA et M. DELBRUCK, *Arch. Biochem.*, 1, 1942, p. 207.

(2) R. DULBECCO, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 209.

(3) W. HENLE et G. HENLE, *Science*, 98, 1943, p. 87.

(4) W. HENLE, *J. Exp. Medicine*, 90, 1949, p. 13.

(5) G. HENLE et K. PAUCKER, *Virology*, 6, 1958, p. 181.

(6) A. ISAACS, *Viral Interference Virus Growth and Variation*, Cambridge Press, 1959, p. 102.

(7) M. BALUDA, *Virology*, 4, 1957, p. 72.

(8) H. M. TEMIN et H. RUBIN, *Virology*, 6, 1958, p. 669.

(9) R. LATARJET, P. MORENNE et R. BERGER, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 175.

(10) A. GOLDE et P. VIGIER, *Virology*, 15, 1961, p. 36.

(11) Travail effectué avec la collaboration de Mlle Jeanine Crochet, et avec l'aide d'une subvention de l'U. S. Public Health Service.

VIROLOGIE. — *Premiers essais de prévention de la fièvre aphteuse chez le Bovin par injection de lactoglobulines-anticorps.* Note de MM. **J. André Thomas** et **Jean Leclerc**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Nous avons montré précédemment que l'hyperimmunisation de la mamelle de la Vache contre le virus de la fièvre aphteuse permet d'obtenir rapidement, dans le lactosérum, des anticorps spécifiques. Notre méthode consiste à injecter dans le canal du trayon, à une semaine d'intervalle, d'abord du virus inactivé par l'oxyde d'éthylène, ensuite du virus virulent. Dans ces recherches préliminaires, seul le lactosérum brut avait été utilisé contre l'infection à virus O_2 ([1]).

Nous avons poursuivi nos recherches en préparant des lactoglobulines anticorps des variantes O_2, A_5 et C du virus de la fièvre aphteuse. L'effet préventif de ces lactoglobulines a été recherché sur Bovin soumis à l'inoculation virulente ou à la contagion aphteuse.

Préparation des lactoglobulines antiaphteuses. — Le lactosérum, obtenu par caillage du lait à l'acide acétique ([1]), est fractionné au sulfate d'ammonium, selon Smith ([2]). Les propriétés anticorps des différentes fractions sont mises en évidence par le test de diffusion en gélose. Celui-ci montre (*fig.*) que les anticorps se concentrent dans la fraction précipitée à 0,5 saturation de sulfate d'ammonium, et qu'ils se retrouvent, après élimination d'un reste de caséine, dans la fraction obtenue à 0,3 saturation.

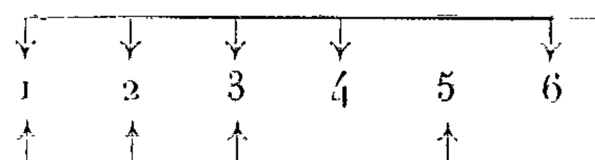
Dans l'expérience sur Bovins que nous rapportons dans la présente Note, nous nous sommes bornés à utiliser des lactoglobulines brutes précipitées à 0,5 saturation. Le lait était recueilli par traite biquotidienne de la 24e à la 120e heure après la cinquième recharge antigénique de la mamelle. Nous disposions de trois vaches laitières, chacune affectée à une variante du virus : O_2, A_5 ou C; à noter que la vache productrice d'anticorps C, mauvaise laitière, fournit un lait peu abondant mais particulièrement riche en anticorps.

Schéma expérimental. — L'expérience porte sur 18 bovins d'environ 200 kg, réceptifs à la fièvre aphteuse; ils sont répartis par lots de six, en trois loges isolées. Cinq bovins par lot reçoivent une injection d'un mélange de lactoglobulines anticorps des virus O_2, A_5 et C; dans chaque lot, le sixième bovin, non injecté, sert à la fois de témoin d'inoculation et d'agent de contagion.

Vingt-quatre heures après l'injection, on procède aux inoculations virulentes, à raison d'un lot par variante du virus, soit O_2, soit A_5, soit C. Dans chaque lot, deux animaux, placés immédiatement à droite et à gauche du témoin d'inoculation, ne sont pas inoculés : ils sont destinés à l'épreuve de la contagion. Ils encadrent pendant toute la durée de l'expé-

rience le témoin d'inoculation qui va faire une fièvre aphteuse grave et les contaminera directement en permanence. Ainsi, dans chacun des trois lots, les animaux se répartissent comme suit :

A. Injection d'un mélange de lactoglobulines anti-O_2, A_5 et C :



B. Inoculation de virus (une seule variante par lot) :

1, 2 et 3 : épreuve d'inoculation;

5 : témoin d'inoculation et agent de contagion;

4 et 6 : épreuve de contagion.

Expérience. — Le mélange de lactoglobulines anti O_2, A_5 et C est injecté sous la peau en arrière de l'épaule, chez tous les animaux des trois lots, excepté le témoin d'inoculation n° 5. En raison des quantités inégales de lait produites par les trois vaches en hyperimmunisation, les globulines injectées en mélange à chaque animal correspondent respectivement aux volumes suivants (en cm^3) de lactosérum : A_5, 1500; O_2, 1200 et C, 360. Au moment de l'expérience, la recherche de la DI_{50} de nos souches de virus par titrage sur Bovin a donné les résultats suivants, à la 30e heure : virus $O_2 10^{-7}$, virus A_5 et C 10^{-6}. Les inoculations de virus d'aphtes sont faites dans la muqueuse linguale (1 cm^3 à 10^{-5}, en deux points), chacun des trois lots d'animaux ne recevant qu'une variante du virus, soit O_2, soit A_5, soit C.

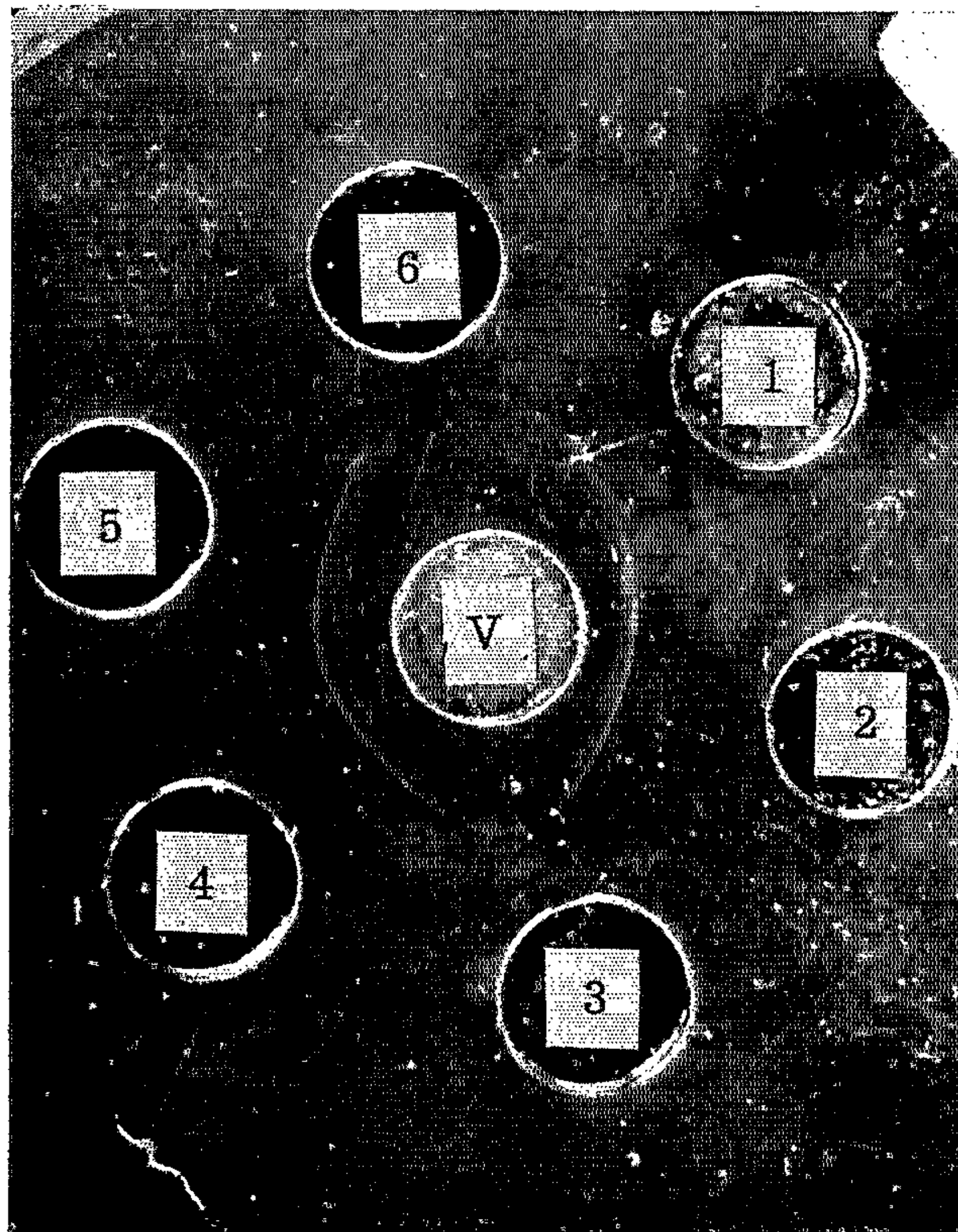
Les résultats sont résumés dans le tableau; il convient de signaler qu'ils ont été obtenus par temps très chaud.

Commentaires. — On voit que les témoins d'inoculation font une fièvre aphteuse généralisée aux quatre pieds, le 3e jour pour la variante O_2 et le 4e jour pour les variantes A_5 et C. De plus, leur état général est mauvais.

Les bovins soumis à l'épreuve d'inoculation sont mal protégés dans le cas des virus O_2 et A_5; par contre, dans celui du virus C, un seul animal présente un aphte podal le 10e jour, un autre un aphte secondaire buccal discret au 7e jour, enfin le troisième uniquement une lésion locale d'inoculation.

Les bovins réservés à l'épreuve de contagion permanente sont assez bien protégés. Dans le cas du virus O_2, ils montrent des aphtes secondaires buccaux, mais pas de généralisation podale. Dans le cas des virus A_5 et C, chez l'un des sujets de chaque lot, l'atteinte aphteuse est limitée soit à une petite érosion palatine le 8e jour (A_5), soit à un aphte labial le 7e jour (C), l'autre, dans chaque groupe, reste indemne.

Notons que l'état général des animaux A_5 et C, soit inoculés, soit soumis à la contagion reste bon. On remarque la protection obtenue contre le virus C en dépit de la faible quantité de globulines correspondantes. Des



Réaction de précipitation en gélose : virus-lactoanticorps (virus de la fièvre ahteuse O_2), après fractionnement du lactosérum par le sulfate d'ammonium.

A, virus O_2.
(1) lactosérum brut anti O_2 : *anticorps*;
(2) fraction précipitée de (1) à 0,5 saturation : *anticorps*;
(3) fraction précipitée de (2) à 0,25 saturation, contenant un reste de caséine : pas d'anticorps;
(4) fraction précipitée de surnageant de (3) à 0,4 saturation, pH 6 : *anticorps*;
(5) fraction précipitée de (4) à 0,3 saturation : *anticorps* (purifiés);
(6) fraction précipitée du surnageant de (5) à 0,4 saturation : pas d'anticorps.

Virus	Aphtes	Inoculation n°1	Inoculation n°2	Inoculation n°3	Contagion n°4	Témoin d'inoculation n°5	Contagion n°6
O_2	Primaires d'inoculation	+	+	+		+	
	Buccaux	O	+ (4e jour)	+ (un petit, 7e jour)	+ (5e jour)	+	+ (3e jour)
	Podaux	+ (2 pieds, 4e jour)	+ (2 pieds, 5e jour)	O	O	+ (4 pieds, 3e jour)	O
A_5	Primaires d'inoculation	+	+	+		+	
	Buccaux	+ (un petit, 4e jour)	O	O	+ (2 petits, 8e jour)	+	O
	Podaux	+ (un pied, 4e jour)	+ (2 pieds, 5e jour)	+ (un pied, 4e jour)	O	+ (4 pieds, 4e jour)	O
C	Primaires d'inoculation	+	+	+		+	
	Buccaux	O	+ (un, 7e jour)	+ (un petit, 7ejour)	O	+	+ (un petit, 7ejour)
	Podaux	O	+ (un pied, 10ejour)	O	O	+ (4 pieds, 4e jour)	O

titrages en cours doivent préciser la correspondance entre les propriétés protectrices *in vivo* et neutralisantes *in vitro*. Il ne s'agit, ici, que de premiers essais : il est vraisemblablement possible d'améliorer les conditions de production des lactoglobulines. D'autre part, l'apparition vers le 7e jour de lésions discrètes chez quelques animaux jusque-là bien protégés conduit à penser qu'une recharge en anticorps serait indiquée après une semaine.

La facilité de préparation de ces latoglobulines anticorps et leur bas prix de revient, permettent d'espérer qu'elles seront peut-être de quelque secours dans la lutte contre la fièvre aphteuse.

(1) J.-André. Thomas et J. Leclerc, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1690.
(2) E. L. Smith, *J. Dairy Sc.*, 31, 1948, p. 127, d'après T. L. Mc Meekin, p. 411, in *The Proteins*, 2 A, 1954, Acad. Press, 661 pages.

(*Laboratoire de Recherches sur les virus, île d'Aix, I. N. R. A. et Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur.*)

CANCÉROLOGIE. — *Lésions nucléaires décelées au microscope électronique dans des cellules de* Lymphomes malins *chez l'Homme.* Note de MM. **Robert Leplus, Jacques Debray,** Mlle **Janine Pinet** et M. **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans des ganglions prélevés chez des malades atteints de maladie de Hodgkin et de lymphosarcomes, on trouve des cellules présentant des lésions nucléaires diverses dont la signification est discutée.

Une étude au microscope électronique de biopsies de ganglions humains a été entreprise dans le but de déceler, à l'échelle ultrastructurale, des lésions éventuellement spécifiques de divers *Lymphomes malins* histologiquement vérifiés.

1. *Matériel et méthode.* — 69 prélèvements de ganglions ont été effectués. L'examen histologique a révélé 26 cas de maladie de Hodgkin, 10 cas de lymphosarcomes et réticulosarcomes et 20 cas de diverses métastases, le reste provenant de malades atteints d'affections non malignes.

Les prélèvements ont été fixés, suivant la méthode habituelle, dans l'acide osmique à 2 % et inclus dans le méthacrylate. Les coupes ultrafines ont été examinées au microscope Siemens Elmiskop I.

2. *Résultats.* — Dans neuf cas de maladie de Hodgkin et un cas de lymphosarcome, nous avons observé des lésions nucléaires qu'il est possible de classer en trois types.

1° Dans deux cas, un de maladie de Hodgkin (*fig.* 1) et un de lymphosarcome (*fig.* 6 et 7) un nombre restreint de noyaux de lymphocytes présente une margination de la chromatine en amas nettement délimités. En outre, on remarque au centre de la substance interchromatinienne très étendue, homogène et peu contrastée une ou deux inclusions très denses, à contours irréguliers et d'un diamètre moyen de 0,3 μ. Ces inclusions peuvent être opaques, ou se révéler composées de fins granules. Elles sont, en général, entourées d'une poussière de granules dispersés du même type que ceux qui les composent (*fig.* 7).

Explication des figures.

Fig. 1. — Maladie de Hodgkin (cas E). Cellule lymphoïde avec petite inclusion granulaire très dense (→) entourée d'une zone de granules dispersés au milieu de la substance interchromatinienne. Margination de la chromatine (chr); nucléole (nu)? Mitochondries tuméfiées (m) (G × 24 000).

Fig. 2. — Maladie de Hodgkin (cas B). Noyau polylobé dans une cellule réticulaire. De multiples inclusions nucléaires très denses; nucléole (nu) (G × 24 000).

Fig. 3. — Maladie de Hodgkin (cas M). Même type de lésions nucléaires. Chromatine (chr); nucléole (nu) (G × 30 000).

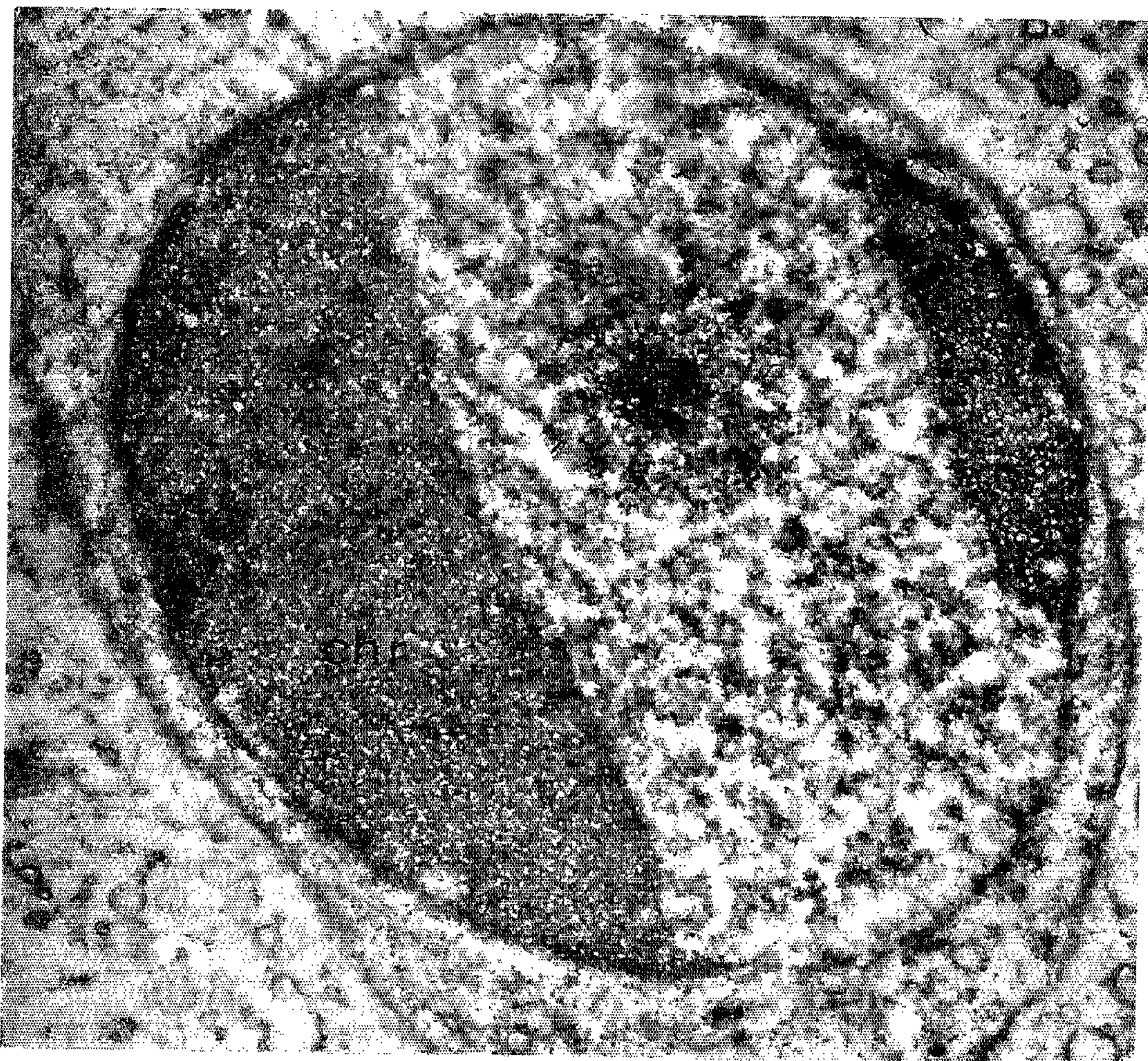


Fig. 6.

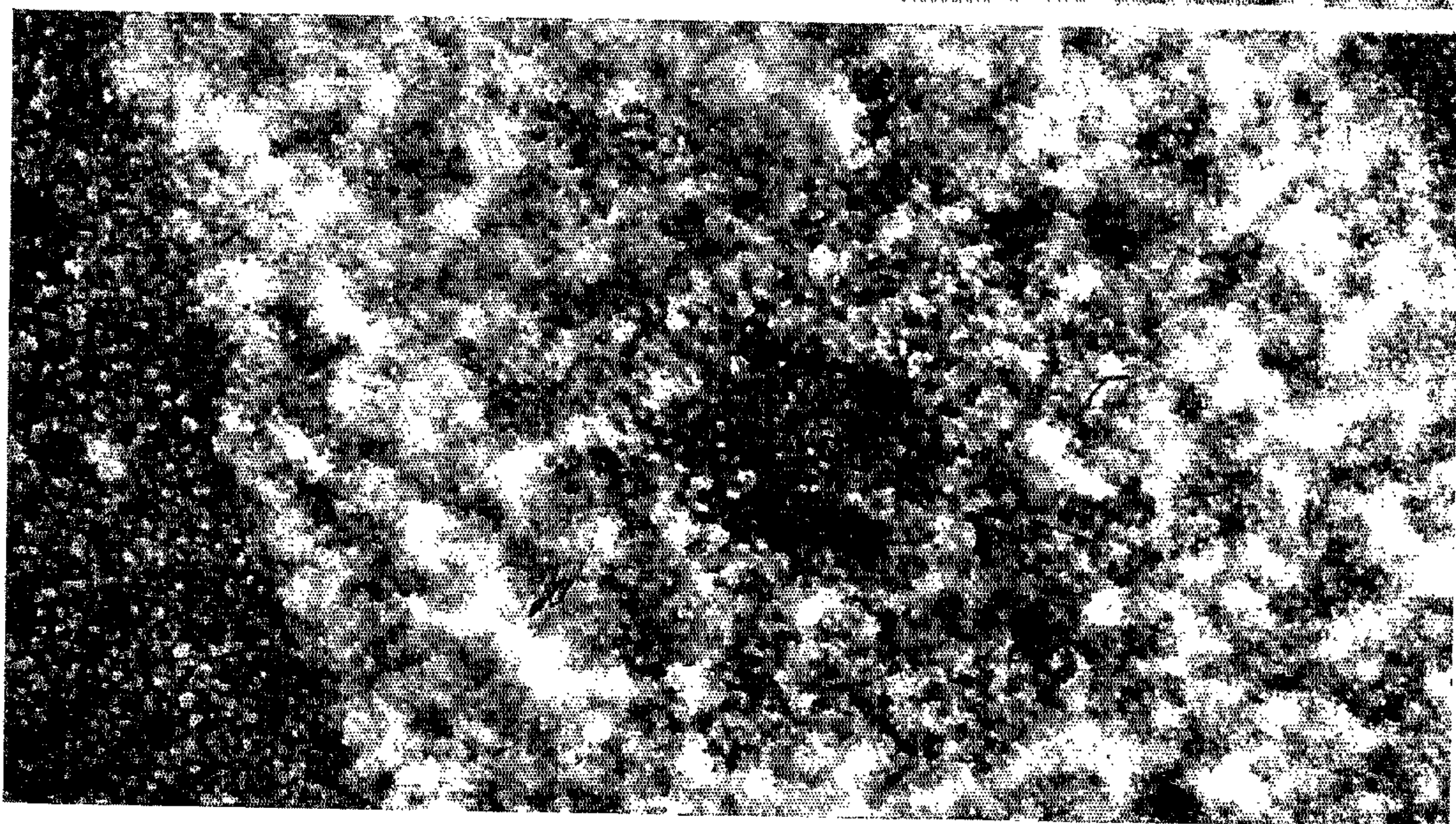


Fig. 7.

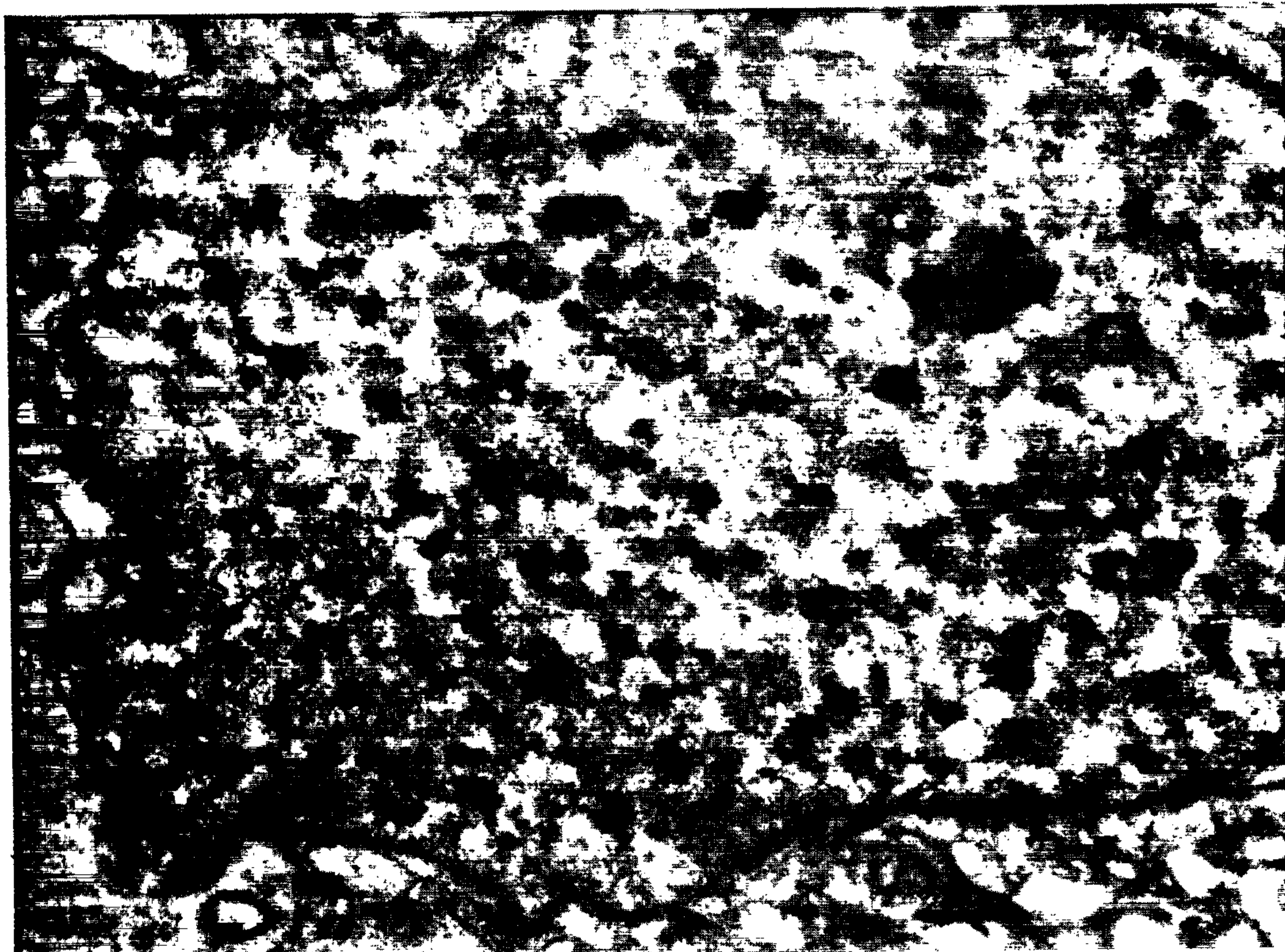


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 2.

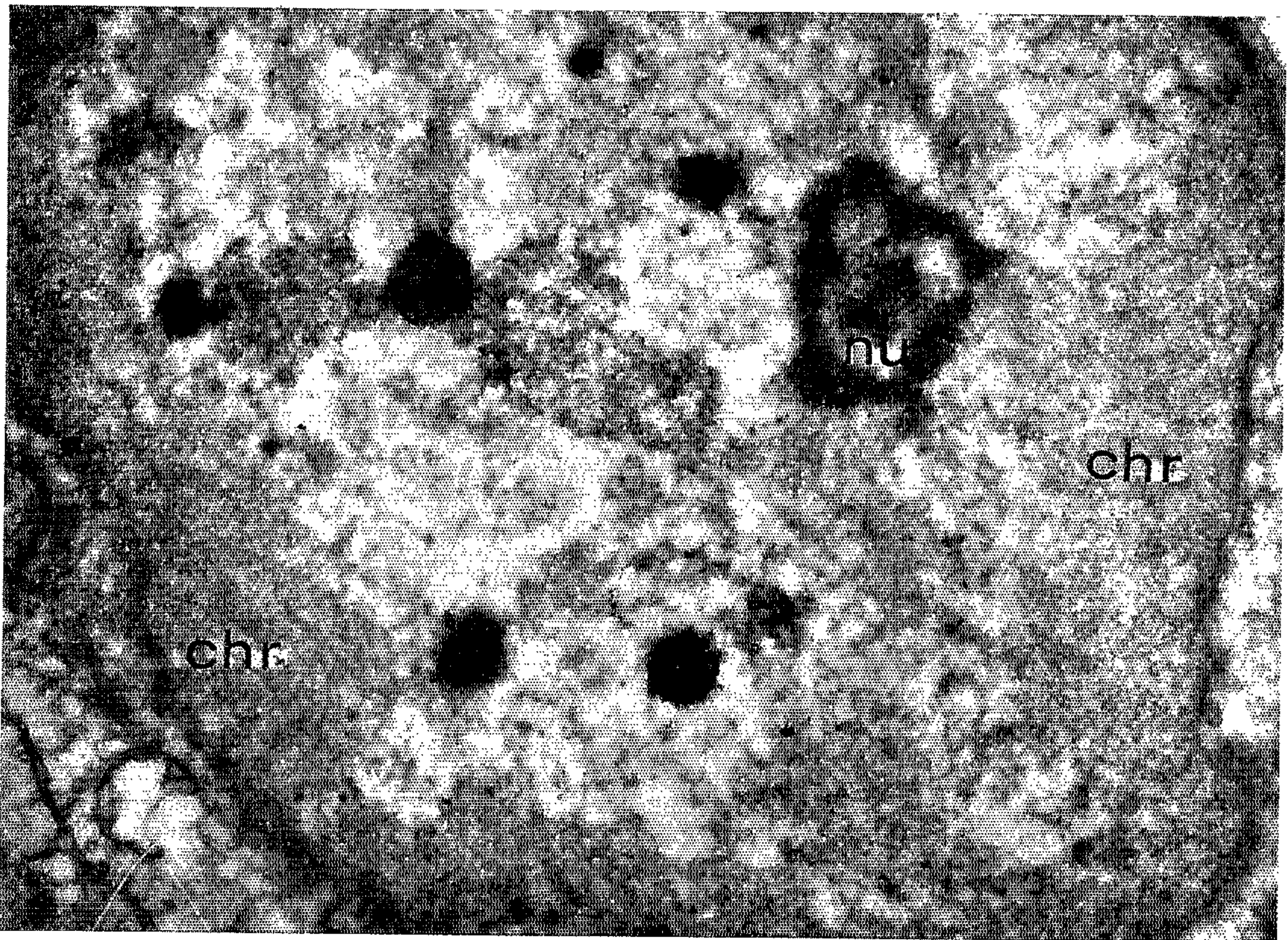


Fig. 3.



Fig. 1.

Fig. 4. — Maladie de Hodgkin (cas R). Noyau d'une cellule réticulaire d'aspect « moucheté » dû à la présence de très nombreuses petites inclusions (G × 24 000).

Fig. 5. — Maladie de Hodgkin (cas M). Noyau avec nucléole hypertrophié (nu); accolés à son nucléolonéma de très nombreux granules très denses (→) (G × 26 000).

Fig. 6 et 7. — Lymphosarcome (cas D). Cellule lymphoïde avec lésion caractéristique. Margination de la chromatine en amas bien délimités (chr). Au milieu de la substance interchromatinienne amas de grains condensés en un corps central très dense (G, *fig.* 6 : × 28 000; *fig.* 7 : × 60 000).

2° Certaines cellules — du type lymphocytaire, réticulaire ou même du type Sternberg — ont un nucléoplasme de structure très hétérogène (*fig.* 2 à 4). Des taches claires, irrégulièrement réparties, donnent au noyau un aspect moucheté. De plus, on remarque souvent dans ces zones claires, des amas de granules de la grosseur de ribosomes et nettement plus osmiophiles que la chromatine (*fig.* 4). Parfois ces granules sont agglomérés de façon si compacte qu'ils forment des inclusions très denses et homogènes (*fig.* 2 et 3).

De l'ensemble des lésions étudiées ici, celle-ci est la plus fréquente. Nous l'avons retrouvée dans sept cas de maladie de Hodgkin et dans un cas de thymome malin. Ces inclusions sont toujours localisées dans la substance interchromatinienne et non dans la chromatine elle-même.

3° Enfin dans trois cas de maladie de Hodgkin, de rares cellules réticulaires ou hodgkiniennes présentent un noyau avec un ou plusieurs nucléoles hypertrophiés qui sont caractérisés par la présence de nombreux granules, accolés au nucléolonéma, très denses, et d'un diamètre moyen de 0,15 μ (*fig.* 5).

3. *Discussion.* — Signalons d'abord que des lésions comparables à notre type I ont été observées par Shipkey et coll. [1], dans plusieurs cas de lymphosarcomes humains. La signification de ces diverses lésions nucléaires est difficile à préciser. Il est, cependant, possible de limiter à quatre les hypothèses plausibles :

1° Ces lésions pourraient être consécutives aux traitements subis par les malades. Themann et Schmidt [2] ont signalé une lésion nucléaire dans des cellules tumorales après traitement chimique qui n'est pas sans ressemblance avec celle du type I décrite ci-dessus. En fait, nous pouvons éliminer cette explication car nos biopsies proviennent de malades non traités.

2° Il pourrait s'agir de lésions dégénératives banales. Mais dans ce cas, ces lésions auraient dû être fréquemment observées, puisque la nécrobiose est très courante dans la plupart des tumeurs. Ce phénomène se traduit soit par une simple margination de la chromatine, soit par une densification générale du nucléoplasme [Yasuzumi et coll. [3]].

3° Ces images traduisent peut-être des aspects liés au processus malin. Bolognari [4] a constaté des lésions nucléolaires dans le carcinome de Walker et Fr. Haguenau [5] a décrit des lésions du nucléoplasme très

similaires à notre type II dans le cancer du sein de la femme. Nous avons observé des lésions du même type, quoique rarement, dans un hépatome du rat. Cependant, dans la grande majorité des cancers rien de semblable n'a été observé jusqu'ici.

4° De nombreux exemples des mêmes types de lésions nucléaires et nucléolaires ont été signalés dans de multiples travaux, d'une part sur les infections virales classiques telles que l'adénovirus [Morgan et coll. (6)], la varicelle [Tournier et coll. (7)], le virus de l'ectromélie [Leduc et Bernhard (8)], et le virus EMC [Hinz et coll. (9)]. D'autre part, les mêmes lésions ont été observées dans des tumeurs à virus telles que le *Molluscum contagiosum* (Dourmashkin et Bernhard (10), le sarcome de Rous [Haguenau et coll. (11)] et surtout le polyome de la Souris [Bernhard et coll. (12)].

Il est important de souligner qu'aucune particule d'aspect viral n'a été décelée dans nos cas et le rapprochement de ces diverses descriptions de lésions nucléaires, justifié sur le plan morphologique, ne permet évidemment pas de conclure à une étiologie commune. Cependant, il nous a paru utile d'attirer l'attention sur l'existence de lésions cellulaires particulières dans des affections malignes pour lesquelles on recherche depuis longtemps une origine virale sans qu'elle ait pu encore être prouvée.

(1) F. H. SHIPKEY, J. D. GEER, B. R. ALLEN et D. H. MOORE, *58th Annual Meeting of the Amer. Assoc. of Pathol. and Bact.*, Chicago, 1961. Abstract.

(2) H. THEMANN et C. G. SCHMIDT, *Beitr. pathol. Anat. allgem. Path.*, 123, n° 1, 1960, p. 62,

(3) G. YASUZUMI, R. SUGIHARA, S. NAKANO, T. KISE et H. TAKEUCHI, *Cancer Res.*, 20, n° 3, 1960, p. 339.

(4) A. BOLOGNARI, *Biologica Latina*, 12, 1959, p. 1015.

(5) F. HAGUENAU, National Cancer Institute, Monography n° 4, 1960, p. 211.

(6) C. MORGAN, G. C. GODMAN, P. M. BREITENFELD et H. M. ROSE, *J. exper. Med.*, 112, n° 2, 1960, p. 373.

(7) P. TOURNIER, F. CATHALA et W. BERNHARD, *Presse Médicale*, 52, 1957, p. 1230.

(8) E. LEDUC et W. BERNHARD, *J. Ultrastr. Res.*, 1961 (sous presse).

(9) R. W. HINZ, G. BARSKI et W. BERNARD, *Exper. Cell Res.*, 1961 (sous presse).

(10) R. DOURMASHKIN et W. BERNHARD, *J. Ultrastr. Res.*, 3, 1959, p. 11.

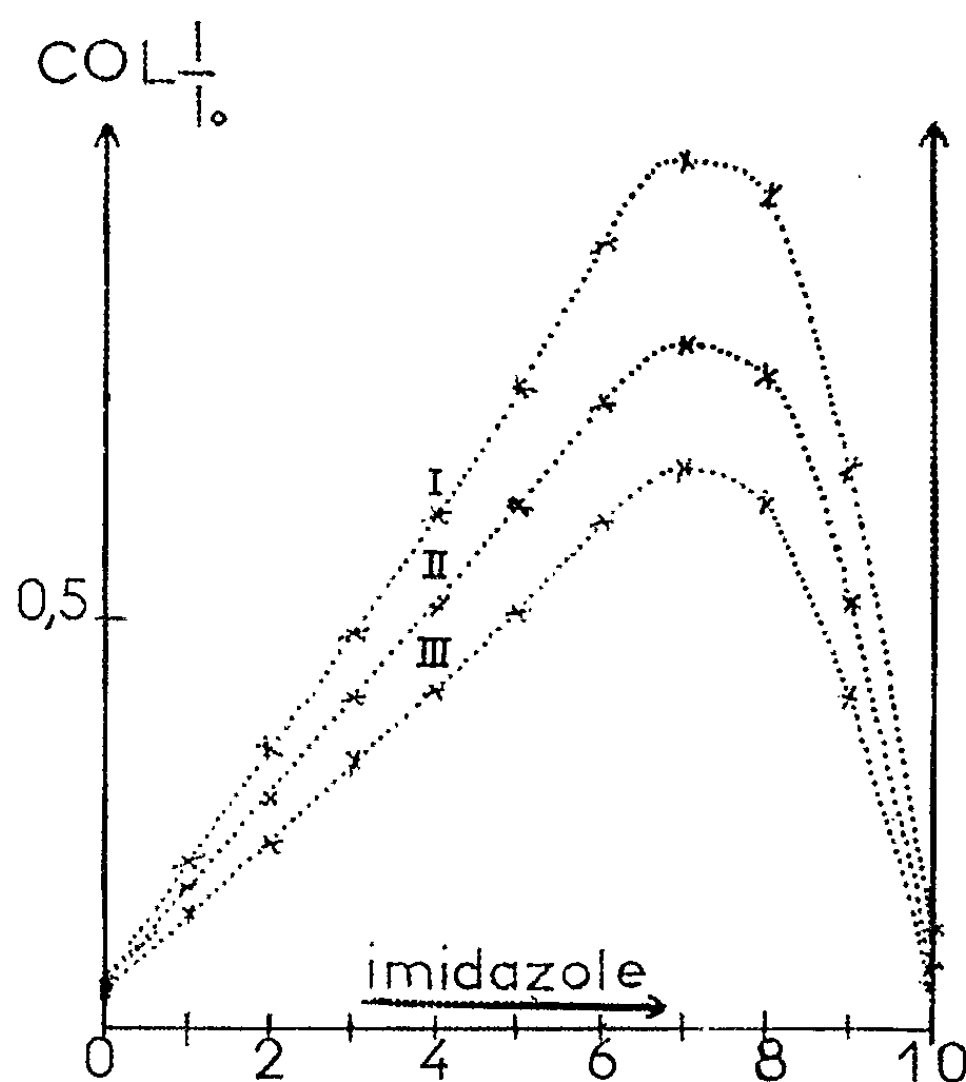
(11) F. HAGUENAU, H. L. FEBVRE et J. ARNOULT, in *Perspectives in Virology*, Minneapolis, Burgess Press, vol. 2, 1960, p. 160.

(12) W. BERNHARD, H. L. FEBVRE et R. CRAMER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 483.

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine, Clinique Médicale thérapeutique de l'Hôpital Saint-Antoine, Paris et Centre de Recherches sur les Lymphomes Malins de l'Université de Lausanne, Suisse.*)

CANCÉROLOGIE. — *Cancers du nickel et complexe nickel-imidazole.* Note de Mme **Simone Hatem-Champy**, transmise par M. Christian Champy.

Dans une série de travaux, il a été établi que les substances cancérigènes présentaient une affinité particulière pour le noyau imidazole (1), (2). Cette affinité s'étend à des composés ayant un groupement terminal imidazolique tels que la globine (3), les benzimidazoles (4) et l'histamine (5), (6) embrassant ainsi des agents de la respiration tissulaire et un facteur de croissance neurohormonal. La complexion à l'histamine a été démontrée pour des substances tant organiques que minérales mais les substances cancérigènes organiques seules ont été examinées avec le noyau imidazole jusqu'à ce jour. L'étude des substances cancérigènes minérales est entreprise et la présente Note a pour objet l'affinité du nickel pour l'imidazole.



Densité optique des mélanges de solutions M/20 de chlorure de nickel et d'imidazole, prises en proportions variables, concentration moléculaire globale, $(NiCl_2) + (C_3H_4N_2)$ constante. Force ionique constante : $\mu = 1$.
En ordonnée : Colog I/I_0.
En abscisse : proportions relatives des solutions de $NiCl_2$ et de $C_3H_4N_2$ dans 10 ml de mélange.
Épaisseur de la cuve : 1 cm; température : 25°.
Longueurs d'onde : I, λ = 2 380 Å; II, λ = 2 400 Å; III, λ = 2 420 Å.

L'imidazole complexe le nickel. Si l'on applique la méthode de Job à des solutions équimoléculaires de chlorure de nickel et d'imidazole dont la concentration est inférieure à M/20, les mélanges restent clairs. Observés

dans la région qui s'étend de 2 380 à 2 420 Å et dans les conditions d'épaisseur où l'absorption des deux partenaires tombe à zéro, la densité optique des mélanges s'élève. Un maximum net apparaît pour le mélange correspondant à 2 mol d'imidazole et 1 mol de sel métallique. Un seul maximum est observé. Le même résultat est relevé lorsque les mélanges sont étudiés à force ionique constante($\mu = 1$) par addition de chlorure de sodium (*figure*). Aux fortes concentrations, il se forme un précipité, aux grandes dilutions le complexe n'est pas décelable par nos moyens d'observation. L'étude des solutions non équimoléculaires est rendue impossible de ce fait.

Par ailleurs, si l'on traite l'hydroxyde de nickel par une solution aqueuse d'imidazole, on observe la formation d'un composé insoluble de couleur ocrée.

La microanalyse permet de vérifier que ce composé comporte encore 2 mol d'imidazole pour 1 mol de nickel.

L'étude minéralogique est en cours. Cette recherche aura des développements.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1728.
(2) S. Hatem, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2562.
(3) S. Hatem, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 957.
(4) S. Hatem, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2958.
(5) S. Hatem, *Chimia*, 13, n° 5, 1959, p. 158.
(6) C. Champy et S. Hatem, *Chimia*, 13, n° 5, 1959, p. 160.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 30 octobre 1961.)

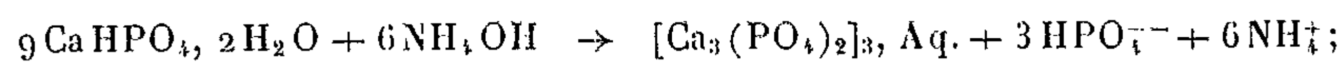
Note présentée le 23 octobre 1961, de MM. *Paul Rogez* et *Gabriel Tridot*, Évolutions du phosphate bicalcique hydraté en milieu hydroammoniacal :

Page 1960, 3e ligne, *au lieu de*



$$9\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O + 6\,NH_4OH \rightarrow Ca_3(PO_4)_2,\ Aq. + 3\,H{-}{-}PO_4 + 6\,NH_4^+,$$

lire



$$9\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O + 6\,NH_4OH \rightarrow [Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 3\,HPO_4^{--} + 6\,NH_4^+;$$

21^e^ ligne, *au lieu de*



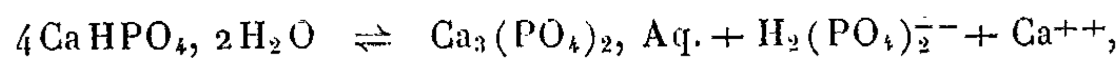
$$[Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 3\,PO_4^{---} + 9\,NH_4^+ \rightarrow CaNH_4 9PO_4,\ H_2O + Aq.,$$

lire



$$[Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 3\,PO_4^{---} + 9\,NH_4^+ \rightarrow 9\,CaNH_4PO_4,\ H_2O + Aq.;$$

25^e^ ligne, *au lieu de*



$$4\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2,\ Aq. + H_2(PO_4)_2^{--} + Ca^{++},$$

lire



$$4\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O \rightleftharpoons [Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 2\,H_2PO_4^- + Ca^{++};$$

28^e^ ligne, *au lieu de*



$$(H_2PO_4)_2^{--} + Ca^{++} + 2\,NH_4OH \rightarrow CaHPO_4,\ 2\,H_2O + H{-}{-}PO_4 + 2\,NH_4^+,$$

lire



$$2\,H_2PO_4^- + Ca^{++} + 2\,NH_4OH \rightarrow CaHPO_4,\ 2\,H_2O + HPO_4^{--} + 2\,NH_4^+.$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1961.

(*Suite et fin.*)

25-SU-101. *Novaja apparatura dlja totchnogo izmerenija toka naprjajenija i mochtchnosti v chirokow ·diapazone tchastot*, par A. Ja. Bezikovitch, D. I. Zorin, T. B Rodestvenskaja. 25-SU-102. *Chitovye megommetry s neprosredstvennym otstchetom dlja izmerenija soprotivlenija izoljatsii setei postojannogo i peremennogo toka, nakhodjachtchikhsja pod naprjajeniem*, par A. I. Mitnikov. 14-SU-103. *Fotokompensatsionnye ousiliteli i ikh primenenie v elektroizmeritel' noi tekhnike*, par S. G. Rabinovitch, B. A. Seliber, V. I. Tchervjakova. 25-SU-104. *Magnitnye kharakteristiki i apparatura dlja ikh izmerenija v oblasti tchastot zvoukovogo i oul' trazvoukovogo diapazona*, par E. T. Tchernychev, E. N. Tchetchourina, N. G. Tchernycheva, I. A. Oralova. 14-SU-105. *Avtomatitcheskie kompensatsionnye oustroïstva peremennogo toka*, par A. M. Malik-Chankhezarov, T. M. Aliev. 26-SU-106. *Pribor dlja izmerenija osnovnykh elektritcheskikh parametrov elektromagnitnykh linii zaderjki*, par v. V. Makarov. 14-DDR-108. *Der Korrelationsdetektor in der Mess-und Regeltechnik*, von F. H. Lange. 21-DDR-109. *Dynamische Untersuchung von Feinmessgeräten*, von C. D. Ehrhardt. 24-DDR-110. *Messtechnische Probleme an Photovervielfachern*, von P. Görlich, A. Krohs, H.-J. Pohl. 21-DDR-111. *Die Anwendung von Lehrschnecken für die Walzprüfung von Strinrädern mit Moduln unter* 1 mm, von J. Kanta. 21-DDR-112. *Zur Frage der Änderung der Masse von Massenormalen (Normalgewichtsstücken)*, von Hansgeorg Laporte. 27-DDR-113. *Metztechnische Probleme bei der Reinheitsuntersuchung Radioaktiver Substanzen mit Hilfe von Einkanalszintillationsspektrometern*, von Gerhard Brunner. 23-DDR-114. *Eine Messvorrichtung zur Bestimmung der Warmeleitfahigkeit von Gasen unter hohem Druck*, von Egon Dittrich. 21-DDR-116. *Ueber die Empfindlichkeitserhöhung der Rayleigh-Scheibe durch Eigenanregung bei Messungen der Schallschnelle*, von H. Markgraf. 21-DDR-117. *Einige Beobachtungen an Libellen*, von G. Berndt. 24-DDR-118. *Ionisationsdetektoren für Gaschromatographische messungen*, von Hans-Karl Bothe. 27-DDR-119. *Der Einfluss der Gasströmungsverhältnisse auf die Genauigkeit der Massenspektrometrischen Isotopeanalyse gasförmiger Substanzen*, von Heinz Birkenfeld. 24-DDR-120. *Zu den Physikalischen Grundlagen der Massenspektrographischen quantitativen Analyse mit der Photoplatte*, von H. Wagner. 26-DDR-121. *Metzgerät zur Ermittlung der Leitfähigkeit und Leitungsart an Halbleitermateriallien*, von E. Fischer. 25-SZ-123. *Praezisions-Wechselstrom-Messeinrichtung für die Pruefung von Spannungs-Strom-und Leistungsmessern*, von Hans Meier. 14-SW-126. *On the realtive merits of Methods to measure process Dynamics*, by Birger Qvarnström. 23-SW-127. *A twin calorimeter for thermal investigation of Processes in the liquid phase at temperatures between* 20 *and* 220°C, by Stig Sunner, Ingemar Wadsö. 27-RU-128. *Die Betriebssicherheit*

der Wandler mit Gamma-Strahlungen, von TUDOR TANASESCU, TRAIAN IONESCU, RADU LITERAT, STEFAN MEITERT. 21-RU-129. *The LC oscillator circuit as Bi-parametric transducer*, by N. RACOVEANU. 14-RU-130. *L'utilisation des converteurs analogues numériques pour le contrôle des installations énergétiques*, par C. PENESCU. 23-RU-131. *Izmerenie aerodinamitcheskikh parametrov sverkhevoukovykh tetchenii ves'ma maloï prodoljitel' nosti*, par I. IAKAB, E. PROKOPOVITCH, A. ZAKHARESKU, L. DUMITRESKU. 11-PO-133. *Primenenie radioperedatchikov na poluprovodnikovykh triodakh dlja izmerenija probega nekotorykh velitching fizitcheskikh Iavlenii vo vrachtchaiouchtchikhsja tchastjak machin*, par STANISLAV ORJEPOVSKI. 21-FR-134. *La méthode thermodynamique de mesure des rendements des machines hydrauliques*, par J. SERPAUD, J. COFFIN. 14-CZ-135. *Neue Methoden der harmonischen Analyse und Synthese*, von ZDENEK TRNKA. 21-CZ-138. *Deformationsmessungen an Talpsperrenmauern mit einem Lot*, von JURAJ BOLF. 21-CZ-139. *Einige Probleme der hydrostatischen Nivellation*, von STEFAN JURIK. 26-CH-141. *Ein neues Verfahren zur Messung von Dielektrizitätskonstanten bei Stoffen mit grosser Leitfähighkeit*, von R. ABAHÁZI. 25-CH-142. *Ob odnoï totchnoï oustanovke dlja poverki transformatora toka*, par VAN TCHJOUN-IOUAN', TCHJAO GOUAO-TCHOUAN' I DROUGIE. 25-CH-143. *Skhemy izmerenija mochtchnosti v trekhfaznykh tsepjakh peremennogo Toka, osnovannye na effekte kholla*, par IOU-DE-FEI. 21-CH-144. *Issledovanie metoda poverki jeleznodorojnykh tsistern na vmestimast'*, par GO CHOU-TSJAN. 21-CH-146. *Method izmerenija rez' vovogo kol' tsa*, par SIOUÏ SJAO-EN. 23-PO-148. *Bestimmung der Warmeverluste von Heizanlagen durch Oberflächentemperaturmessung*, von KAROL LUDERT. 25-RU-150. *Mesure des grandeurs fondamentales électroénergétiques en régime déformant*, par ION S. ANTONIU. 24-RU-152. *Étude d'une méthode radioactive pour l'estimation des qualités lubrifiantes des huiles à additifs au point de vue de l'usure des surfaces*, par D. PAVELESCU, I. ILIUC, S. BARBUL. 23-DK-153. *On the measurement of dynamic flow phenomena with the constant Temperature anemometer*, by I. KIDRON. 21-UK-154. *The application of the pneumatic technique to very high precision linear measurement*, by I. G. MORGAN. 11-UK-155. *Ergonomics in equipment design*, by B. SHACKEL. 21-PO-157. *Novoe vysotomernoe oustroïstvo tipa stodolkevitcha*, par VATSLAV GRONDZSKII. 01-FR-158. *La définition des unités et le choix des étalons fondamentaux*, par J. TERRIEN. 24-DDR-159. *Die Aufnahme von Sepktren unter Optimalbedingungen mittels Abtastverfahren und Methoden der Interferometrischen Spektroskopie*, von M. SCHUBERT. 21-DK-160. *Modern Vibration test Instruments*, by G. B. BOOTH. 21-FR-161. *Nouvelle méthode de définition de la précision dans le tri dimensionnel*, par M. P. BUISSON. 23-UK-163. *Techniques for measurement of surface ermittance data required for the engineering design of radiators in spacecraft*, by R. E. GORTON, G. J. LYONS. 25-BU-164. *Sur quelques nouveaux instruments pour mesurer la perméabilité*, par AL. BALTADJIEV. 25-DK-165. *Ein neues Impedanzmeter*, von J. BEYERHOLM. 27-IT-167. *Construction and absolute calibration of a photoneutron standard*, by C. P. GALOTTA. 21-IT-168. *The recovery of resistance strain gages*, by ANTHOS BRAY. 21-IT-169. *An interferometric dilatometer with electronic fringe counter*, by G. RUFFINO. 10-IT-170. *La normalisation de la terminologie concernant les instruments de mesure*, par ALDO PORTALUPI. 10-IT-171. *Méditations métrologiques*, par ELIGIO PERUCCA. 26-YU-172. *Les avantages apportés aux méthodes oscilloscopiques de mesure des fréquences par l'interchangement des tensions comparées*, par V. POPOVIC. 10-HU-173. *Einige probleme der Physikalischen Mass- und Einheitssysteme*, von M. KORACK, K. SEITZ, G. SASVARI. 126 fasc. 23 cm.

Ressources médicinales de la flore française, par GABRIEL GARNIER, LUCIENNE BÉZANGER-BEAUQUESNE, GERMAINE DEBRAUX. Tomes 1 et 2. Préface de René Souèges. Paris, Vigot frères, 1961; 2 vol.·27 cm.

Colloque sur la microscopie et la micrographie au XVIIIe et XIXe *siècles*. Extrait des *Comptes rendus du* 85e *Congrès des sociétés savantes*, 8-12 avril 1960. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 25,5 cm.

Étude écologique des principales formations végétales du Brésil et contribution à la connaissance des forêts de l'Amazone brésilienne, par ANDRÉ AUBRÉVILLE. Nogent-sur-Marne, Centre technique forestier tropical, 1961; 1 vol. 24 cm.

Flore du Gabon. Tome 1. *Sapotacées*, par ANDRÉ AUBRÉVILLE. Tome 2. *Sterculiacées*, par N. HALLÉ. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1961; 2 fasc. 25 cm.

Faune de France. 65. *Poissons d'eau douce*, par CHARLES JACQUES SPILLMANN. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1961; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Louis Fage)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU SAMEDI 9 DÉCEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

M. **Louis Hackspill** prononce l'allocution suivante :

Messieurs,

Il est de tradition que la séance annuelle des prix débute par l'évocation du souvenir de nos confrères disparus pendant l'année qui s'achève.

C'est au Président en exercice qu'incombe cette triste mission.

Nous avons perdu cette année trois Membres titulaires et deux Correspondants.

Le 1er février mourait, aux environs de Bruxelles, **Émile Henriot**, Correspondant pour la Section de Physique. Il était né à Besançon le 2 juillet 1885. Reçu à l'École Normale Supérieure en 1905 et à l'agrégation de Physique en 1908, il resta au laboratoire de Physique de l'École pour préparer une thèse qu'il soutint brillamment à la Sorbonne en 1912, ce qui lui valut d'être nommé professeur à l'Université libre de Bruxelles. Deux ans plus tard, rappelé en France par la mobilisation générale, il fut affecté à une section de repérage par le son où il retrouva d'autres physiciens distingués et en particulier son camarade et ami Gustave Ribaud.

Dès la paix signée il retourna à Bruxelles pour y reprendre possession de sa chaire.

Sa carrière fut jalonnée de succès. Il devint Membre associé de l'Académie royale de Belgique, Secrétaire de la Fondation Solvay, Lauréat de notre Académie des Sciences en 1932 et Correspondant en 1947. Mais entre ces deux dernières dates son existence avait été bouleversée une seconde fois par la guerre. Replié en Algérie en 1940, il y enseigne jusqu'en 1945,

date de son retour définitif à Bruxelles. Les travaux d'Émile Henriot se rapportent à différents chapitres de la Physique.

Sa thèse de doctorat a pour sujet la radioactivité des sels alcalins. En 1908, la nature de ce phénomène étant encore controversée, l'auteur montra d'une manière indiscutable, qu'il s'agit d'un rayonnement β.

A Bruxelles, pour des motifs d'enseignement et aussi pour utiliser certaines aptitudes, il aborde des problèmes d'optique. Il étudie avec succès l'influence sur une molécule vibrante des molécules voisines et aussi l'étude de la biréfringence des verres soumis à une pression.

Le travail le plus original d'Émile Henriot est la réalisation de très grandes vitesses angulaires au moyen de toupies soutenues uniquement par un jet de gaz. En collaboration avec Huguenard, il a pu obtenir, grâce à ce dispositif, une force centrifuge égale à plusieurs milliers de fois celle de la pesanteur. Des ultracentrifugeuses, construites sur ce principe, ont donné des résultats fort intéressants.

L'idée n'a pas tardé à franchir l'Atlantique et des savants américains ont orienté leurs recherches dans la même direction avec des moyens autrement puissants que ceux dont nous disposons en Europe.

J'avais connu et apprécié Henriot bien avant de le rencontrer à l'Académie, car vers 1910, nous fréquentions tous les deux la même famille, celle des métaux alcalins, qui nous a donné bien des joies et parfois quelques déboires. Aussi la perte de cet ami est-elle pour moi particulièrement cruelle.

Quelques jours avant ce deuil, le 27 janvier, était mort à Paris, un Correspondant pour la Section de Zoologie, **Paul Ancel**. Je le connaissais également de longue date car, en octobre 1919, nous avons été nommés tous deux à Strasbourg : l'un à la Faculté de Médecine, l'autre à la Faculté des Sciences. C'était un homme affable, qui fuyait les honneurs et redoutait les solennités. Il était né à Nancy où son père, primitivement pharmacien dans le département du Haut-Rhin, s'était établi après la guerre de 1870. Après de solides études médicales effectuées dans sa ville natale, Paul Ancel fit ses débuts dans l'enseignement supérieur en qualité de chargé de cours à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, revint à Nancy dans la chaire d'Anatomie en 1908, avant d'occuper à Strasbourg la chaire d'Embryologie créée, pour lui, à la Faculté de Médecine.

Avec lui disparaît l'un des pionniers de l'Endocrinologie et de l'Embryologie expérimentale. Il fut l'un des collaborateurs les plus actifs de notre

confrère Pol Bouin. Parmi ses élèves les plus brillants il convient de mentionner sa fille Mme Lallemand, épouse de notre confrère, qui a collaboré à son étude sur les effets tératogènes de certains agents physiques, par exemple les rayons X, ou chimiques comme certaines sulfamides, il existe une certaine spécificité de ces agents qui provoquent toujours une malformation du même genre.

Retiré à Paris auprès de ses enfants, Paul Ancel y avait installé un laboratoire où il poursuivait ses travaux. Il est mort, quelques jours avant l'élection de son gendre, dans notre section d'Astronomie.

L'Ingénieur hydrographe général **Donatien Cot** que nous avons eu la tristesse de perdre le 24 mars dernier, aurait atteint sa 89e année le 15 octobre. Il avait été élu, il y a quinze ans, dans la section de Géographie et Navigation en remplacement du Général Bourgeois. C'était un confrère particulièrement assidu à nos séances du lundi et à celles des commissions.

Sa courtoisie, son caractère distrait et réservé, l'empêchaient presque toujours de participer aux conversations particulières qui font l'un des charmes de nos réunions, mais il se transformait lorsqu'il présentait à l'Académie des travaux de sa spécialité, qu'il exposait toujours avec précision, parfois avec véhémence. Il a également participé, presque jusqu'à ses derniers jours, aux travaux du Bureau des Longitudes dont il faisait partie depuis 29 ans.

Quant à sa carrière proprement dite, elle s'est déroulée entièrement au Service Hydrographique central de la Marine où il a débuté en 1894 à sa sortie de l'École Polytechnique et qu'il a dirigé de 1932 à 1938, date de sa retraite.

Les vingt-cinq premières années de sa carrière ont été consacrées à des missions hydrographiques sur les côtes de France, de Madagascar et d'Indochine. Missions au cours desquelles il a toujours fait preuve d'un esprit scientifique profond, s'attachant à perfectionner les méthodes et les instruments en usage dans l'Hydrographie. Il a particulièrement honoré le corps des ingénieurs hydrographes français dont la haute réputation scientifique est solidement établie aussi bien dans notre pays qu'à l'étranger.

Le Bureau des Longitudes lui avait confié la rédaction et la publication des *Éphémérides aéronautiques*, spécialement adaptées aux besoins de la navigation aérienne.

Le 6 avril dernier notre Compagnie perdait le doyen de ses associés étrangers, **Jules Bordet**, décédé à Bruxelles dans sa 92e année.

Après de brillantes études médicales faites en Belgique, le nouveau docteur était venu en 1894 se fixer à Paris pour se spécialiser dans la voie ouverte par Pasteur.

Après sept années d'efforts, le jeune savant avait acquis, par ses travaux, une telle notoriété que la province du Brabant ayant créé un Institut de Bactériologie et de Sérothérapie, à l'instar de l'Institut Pasteur de Paris, on lui demanda d'en assumer la direction. Cette mesure réalisait une liaison étroite entre les deux instituts pour le plus grand profit de la science.

En 1910 notre Académie décernait à Bordet le prix Bréant et tout semblait lui présager une carrière brillante et sans encombre, lorsque éclata la première guerre mondiale. Pendant les années cruelles de l'occupation de la Belgique les recherches durent être abandonnées et les faibles ressources encore disponibles, en hommes et en matériel, furent mises en œuvre pour assurer la continuité de la préparation des sérums et des vaccins indispensables aux hôpitaux.

Après la victoire, la période dite « d'entre deux guerres » s'ouvre pour Bordet par d'éclatants hommages venus du monde entier. Le Prix Nobel de Médecine lui est décerné en 1919, notre Compagnie le nomme Correspondant en 1921 et Associé en 1923. Il avait 53 ans et jouissait d'une santé robuste, il semblait pouvoir compter sur des années d'actives recherches. La seconde guerre mondiale vint anéantir ces espérances. Ce fut l'arrêt complet des recherches pendant plus de cinq ans et la désorganisation des services de l'Institut Pasteur du Brabant.

L'œuvre de Bordet est considérable et il ne peut être question de la résumer en quelques minutes, mais seulement d'en donner un aperçu.

A l'Institut Pasteur, dès qu'il fut familiarisé avec les techniques utilisées en Bactériologie le jeune docteur entreprit d'expliquer le mécanisme de la vaccination par les microbes atténués qu'on utilisait depuis les travaux de Pasteur, mais dont les résultats étaient parfois décevants. Les essais réalisés avec des cultures cholériques montrèrent indubitablement que l'immunisation se fait en deux temps et grâce à deux substances différentes. Une première substance, dite sensibilisatrice, résistant à la chaleur et au vieillissement, existant dans le sérum de cobaye vacciné, se fixe sur le microbe pathogène et le rend vulnérable aux attaques de l'alexine (ou antigène) qui existe dans le sérum du cobaye vacciné ou non. C'est l'alexine qui détruit le microbe, primitivement garrotté, si l'on peut dire, par la sensibilisatrice qui, à elle seule, ne parviendrait pas à le tuer. Malheu-

reusement l'alexine est détruite par la chaleur à 56°, ou même simplement par le vieillissement. Il peut arriver que le sérum de cobaye vacciné n'en contienne plus, d'où la nécessité de l'additionner de sérum frais.

Cette découverte est fondamentale, elle est en relation avec l'anaphylaxie, phénomène signalé peu de temps auparavant par Richet et Portier.

L'animal avant d'être immunisé peut passer par un état d'extrême sensibilité vis-à-vis de l'agent contre lequel il lutte. Ce même mécanisme de double réaction se retrouve dans les phénomènes d'agglutination sanguine et aussi d'hémolyse dans lesquels la sensibilisatrice et l'alexine jouent le rôle principal.

L'identification d'un microbe déterminé se fait suivant ce même processus. Par exemple la réaction classique de Wassermann.

On doit également à Bordet et à son École la découverte des microbes de la coqueluche, de la diphtérie aviaire et de la péripneumonie des bovidés, le plus anciennement connu des virus dits filtrants.

Notre regretté confrère était doué d'une très grande facilité d'élocution. Il a fait de nombreuses communications et d'importantes conférences relatives à ses travaux. Son traité d'Immunologie reste, suivant l'expression de notre confrère Tréfouël, une véritable bible des chimistes et des médecins.

De même que Bordet, **Georges Guillain** était médecin et comme lui excellent professeur, mais son activité ne s'exerçait pas seulement au laboratoire, il était en même temps et surtout clinicien. Il est mort à Paris le 29 juin dernier dans sa 87e année.

Né à Rouen, élève au Lycée Corneille, puis à l'École de Médecine de sa ville natale, enfin à la Faculté de Médecine de Paris, il est reçu le premier au concours de l'internat de 1898, médecin des Hôpitaux de Paris en 1906, agrégé quatre ans plus tard, professeur de clinique des maladies du système nerveux à la Salpêtrière en 1925, membre de l'Académie de Médecine en 1920 et de l'Institut en 1951.

Pendant un quart de siècle aussi bien par son enseignement que par ses publications et ses découvertes, il fut le grand maître de la Neurologie française.

Il avait été orienté vers cette science, par Pierre Marie et, dès 1902, sa thèse de doctorat en Médecine avait été très appréciée. Il s'agissait d'une étude très originale de la syringomyélie. Cette maladie est caractérisée par une cavité formée à l'intérieur de la moelle épinière. Son évolution

est très lente et son début passe, en général, inaperçu. Le malade conserve la sensibilité tactile mais perd progressivement la sensibilité thermique. Il peut en arriver à se brûler profondément sans s'en apercevoir. On trouve dans cette thèse toutes les qualités que l'auteur ne cessa de développer par la suite. Esprit critique, clarté et précision du style, observations patientes et répétées du malade.

L'existence de reflexes est couramment utilisée pour diagnostiquer ou localiser certaines lésions nerveuses. Au cours de sa longue carrière notre regretté confrère en a décrit cinq nouveaux, ce sont autant de signes que les praticiens recherchent chez leurs malades.

Mobilisé pendant la première guerre mondiale le Professeur agrégé Guillain est mis successivement à la tête d'importants services de l'armée. Heureusement pour la science, il fut utilisé dans sa spécialité. Tout en veillant au bon fonctionnement des hôpitaux dont il avait la charge, il n'abandonna pas pour cela ses patientes et fructueuses recherches. Il en est résulté de nouvelles données sur les signes et symptômes des lésions nerveuses dues, soit à des blessures de guerre, soit à des commotions sans plaies extérieures. Ces résultats ont été publiés en collaboration avec Barré et sont utilisés aujourd'hui, par les spécialistes du monde entier, sous le nom de syndrome de Guillain-Barré. De retour à la vie civile, Guillain exerce les fonctions de chef de service à l'Hôpital de la Charité puis en 1925 il accède à la Salpêtrière comme chef de clinique des maladies du système nerveux.

Il occupe la chaire fondée pour Charcot. Ses exposés clairs et précis, essentiellement objectifs, furent tout de suite appréciés des étudiants.

Cet enseignement oral fut complété par la suite, et mis au point par la publication des *Études neurologiques*; vaste encyclopédie en huit volumes qui montre l'état de cette science au milieu du xxe siècle. C'est un monument qui honore à la fois son auteur et l'École du grand Charcot dont il est le continuateur.

Georges Guillain était d'un naturel calme et réservé, il pouvait paraître froid lorsqu'on le connaissait mal, mais dès qu'on avait acquis sa confiance on trouvait en lui un ami sûr et dévoué.

A l'Académie nous étions tous ses amis.

*
* *

Avant la lecture de la liste des lauréats de nos prix pour l'année 1961, je voudrais vous donner un aperçu rapide de l'histoire de nos fondations et de l'évolution qu'elles ont subies depuis 150 ans. Le livre de M. Pierre Gauja m'a été d'un très grand secours pour la période qui s'étend de 1881 à 1915. Il est à souhaiter que cette œuvre soit poursuivie et qu'on trouve à cet effet les ressources indispensables.

Les Académies et en particulier la nôtre, ont toujours eu la vocation de décerner des prix.

Cela se faisait au début sous la forme d'un concours sur un sujet déterminé choisi parmi les préoccupations techniques du moment. Je vous en citerai un exemple qui doit son importance aux conséquences heureuses qu'il a eues sur la destinée de la France.

Au début du règne de Louis XVI, les services de la guerre manquaient de salpêtre et les incursions des salpêtriers dans les maisons des particuliers pour y trouver la matière première de leur industrie provoquait de véhémentes protestations. C'est pourquoi l'Académie des Sciences fut amenée, en 1775, à mettre au concours le problème suivant :

« Trouver les moyens les plus propres et les plus économiques de procurer à la France une production et une récolte de salpêtre plus abondante que celle qu'on obtient présentement ».

Pour financer ce prix, le roi Louis XVI, sur la proposition de Turgot, accorda un crédit de 8 000 livres pour récompenser le meilleur Mémoire et de 4 000 livres pour l'ensemble de ceux qui pourraient être retenus.

Pour faciliter le travail des candidats et leur donner une base de départ, une commission, présidée par Lavoisier, rédigea un « état de la question » fort détaillé, formant un volume de 622 pages et imprimé par Demonville, imprimeur et libraire de l'Académie Française.

Le prix fut décerné en 1782 à un Docteur en médecine du nom de Thouvenel et quatre Mémoires furent, en outre, retenus et récompensés. L'ensemble de la documentation ainsi recueillie permit de mieux organiser la récolte et la production du salpêtre; en outre, fait autrement important, elle fut utilisée par Chaptal, une dizaine d'années plus tard pour l'élaboration de ses nitrières artificielles qui permirent à la France de soutenir victorieusement les guerres de la révolution et de l'empire.

C'est pourquoi j'ai tenu à attirer votre attention sur ce concours dont le programme avait été l'objet d'une minutieuse préparation grâce à l'intuition géniale de Lavoisier.

Au XVIIIe siècle, l'Académie des Sciences disposait, en dehors des ressources fournies par l'État, de quelques fondations d'origine privée, mais elles furent perdues lors de la révolution.

La notion de donateur ne réapparaît qu'en 1802, quelques années après la fondation de l'Institut de France. C'est à l'un de nos éminents confrères, l'Astronome Jérôme Lalande, que nous devons cette heureuse initiative. Le 5 germinal an X, il fit aux cinq Académies réunies en séance générale, la déclaration suivante :

« Je demande à l'Institut, la permission de placer au Mont-de-Piété, 10 000 F dont le revenu servira à donner chaque année une médaille d'or, ou sa valeur, à celui qui aura fait l'observation la plus curieuse, ou le Mémoire le plus utile pour le progrès de l'Astronomie. »

Il s'agissait, d'après cet énoncé, d'un prix de l'Institut. Mais en raison de son caractère scientifique, l'Académie des Sciences reçut mission de le décerner.

Elle s'acquitte de cette tâche scrupuleusement depuis 159 ans en désignant des lauréats dont le temps a confirmé la valeur. On ne saurait en dire autant de la valeur matérielle des prix qui n'a cessé de s'amenuiser. Je reviendrai sur cette question qui est d'ordre général et a affecté, hélas, la plupart de nos fondations.

Quoi qu'il en soit, Lalande a eu de nombreux émules non seulement parmi ses confrères mais surtout à l'extérieur de l'Institut. Les sujets proposés sont actuellement des plus variés, ce qui permet de mettre en valeur un nombre croissant de spécialités.

Notre Compagnie a fait preuve d'un large esprit de compréhension en acceptant de se plier aux exigences du donateur chaque fois qu'elles n'étaient pas absolument incompatibles avec nos statuts.

Parmi les dons ou legs que nous avons reçus figurent des propriétés immobilières. Tous les Parisiens connaissent le magnifique domaine de Chantilly et son musée légués par le Duc d'Aumale, 4e fils du roi Louis-Philippe. C'est là une propriété de l'Institut à la gestion de laquelle participent les cinq Académies.

Mais l'Académie des Sciences possède également son château qui, sans jouir du prestige historique de la demeure des Condé, ne manque cependant pas de pittoresque. Il fut construit de 1868 à 1870 d'après les plans de Violet-le-Duc, dans un site admirable de mer et de montagne, sur le territoire de la commune d'Hendaye dans le Pays Basque. Un observatoire astronomique et une imprimerie y sont installés.

Le mécène de cette importante donation : Antoine d'Abbadie, descendait d'une ancienne famille du Pays Basque français. Comme beaucoup de ses compatriotes il était doué d'un esprit aventureux et avait la vocation d'un explorateur. En 1836 il avait 26 ans lorsqu'une mission au Brésil lui fut confiée par l'Académie des Sciences sur la recommandation de François Arago. A son retour l'année suivante il part pour l'Abyssinie avec son jeune frère Arnaud. Séduit par le charme de ce pays encore presque inexploré, il s'y installe et y séjourne 12 ans, apprenant la langue, s'adaptant aux mœurs de la population et même à son costume, cependant fort rudimentaire à l'époque.

Il prit rapidement de l'ascendant sur ses serviteurs indigènes et grâce à une méthode de géodésie expéditive qui lui était personnelle, il parvint avec leur secours, à relever les observations suffisantes à l'établissement de la carte d'un immense territoire. En même temps il recueillait de nombreux documents concernant la flore, la faune, la géologie des diverses régions explorées.

Il a 39 ans lorsqu'il revient en France en 1849, met de l'ordre dans ses notes et rédige une relation de son voyage qui lui vaut d'être nommé d'abord Correspondant de notre Compagnie, puis Membre titulaire en 1867, dans la Section de Géographie et Navigation. Il devait y siéger pendant 30 ans et la présider en 1892.

C'est au lendemain de son élection qu'il résolut de consacrer son activité et sa fortune à la réalisation d'un rêve conçu en Abyssinie au cours des belles nuits étoilées où il se livrait à l'observation des astres, dans un but géodésique. Ce rêve était de prendre une part active à l'élaboration de la carte du ciel. Œuvre immense, dépassant de beaucoup les possibilités d'une vie humaine.

Pour cela il fallait un observatoire, de dimensions modestes mais correctement équipé pour les mesures méridiennes. Il en construisit un en même temps qu'une demeure assez vaste pour loger son personnel et installer les collections diverses rapportées de son exploration en Abyssinie. Une imprimerie devait permettre de diffuser les résultats des observations. Plus de 300 ha de bois, prés et terres mettaient les astronomes et les habitants du château à l'abri des promeneurs trop curieux.

L'ensemble fut dénommé Domaine d'Abbadia.

Pour diriger les travaux de l'observatoire il fallait un astronome. Antoine d'Abbadie eut la chance de rencontrer l'Abbé Verschaffel qui était à la fois un technicien hors ligne, un savant et un professeur capable de

former des observateurs en leur donnant le sens et même le culte de la précision, grâce à cet oratorien d'origine flamande la grande œuvre put être entreprise.

Lorsque l'observatoire d'Abbadia fonctionna régulièrement et qu'il fut en liaison avec les observatoires astronomiques du monde entier, son fondateur se rendit compte de l'étendue de la tâche qui restait à accomplir et chercha le moyen le plus propre à en assurer la continuité. Il se décida le 26 juillet 1895 à faire, de son vivant, donation à l'Académie des Sciences, de la majeure partie de sa fortune meubles et immeubles, sous réserve d'usufruit pour lui et son épouse.

En échange il demandait à l'Académie de continuer après lui son œuvre scientifique, l'élaboration de la carte du ciel et sa diffusion à travers le monde.

M. d'Abbadie s'est éteint le 19 mars 1897 dans sa 88e année, le lundi précédent il avait assisté, comme d'habitude, à la séance de l'Académie. Mme d'Abbadie ne lui survécut que quatre ans.

Voici en quels termes le Secrétaire perpétuel de l'époque, l'éminent mathématicien Gaston Darboux, rendait compte en décembre 1911, de la gestion de la fondation d'Abbadie.

« J'ose dire que l'Académie n'a pas failli à la tâche qui lui a été assignée. Sous l'habile direction de M. l'Abbé Verschaffel, l'observatoire d'Abbadia s'est placé au premier rang pour les observations méridiennes; depuis 1902, date de l'entrée en possession de l'Académie, il n'a pas publié moins de dix volumes d'observations, devenant ainsi un des collaborateurs les plus précieux pour l'exécution de cette œuvre grandiose de la carte du ciel qui sera un titre d'honneur de la France aux XIXe et XXe siècles. Pour sa tâche sociale, comme pour son œuvre astronomique, l'Académie a rempli fidèlement les obligations qui lui étaient imposées. »

Depuis 1902 malgré de grandes difficultés, l'Académie a pu poursuivre la mission qu'elle avait acceptée. Les années 1940 à 1944 de l'occupation allemande furent particulièrement pénibles. Heureusement le pillage du château put être évité grâce à l'attitude courageuse d'un personnel dévoué.

Les clauses qui accompagnent la donation d'Abbadie se justifient par l'importance des biens transmis ainsi que par leur situation géographique.

Beaucoup de mécènes se contentent d'indiquer la valeur du prix à attribuer et la discipline à laquelle il se rapporte.

Gaston Planté, inventeur de l'accumulateur au plomb encore très employé de nos jours, fonde en 1889 un prix biennal de 3 000 F à attribuer

à « l'auteur français d'une découverte, d'une invention ou d'un travail important dans le domaine de l'Électricité ».

Cahours, éminent chimiste, fonde en 1886, un prix annuel de Chimie réservé aux jeunes.

Le prix du Général Ferrié se rapporte uniquement à la Radioélectricité.

Le prix annuel Foulon est réservé à un botaniste, etc.

Une formule qui semble heureuse est celle des prix tournants. Par exemple, le prix L. La Caze qui récompense alternativement chaque année un physicien, un chimiste ou un physiologiste.

Le Docteur La Caze (1799-1869) est un médecin parisien qui a légué, au musée du Louvre, une magnifique collection de tableaux d'une valeur inestimable.

Pendant l'épidémie de 1832, il montra le plus louable dévouement à soigner les cholériques, ce qui lui valut une médaille d'honneur et quelques années plus tard, la Légion d'honneur.

Certains donateurs nous font entièrement confiance et ne formulent pas d'obligation absolue sur la manière d'utiliser les fonds mis à la disposition de l'Académie.

C'est ainsi que dans son testament qui date de 1905, Henri Becquerel écrit : « Je lègue à l'Académie des Sciences, la somme de 100 000 F en mémoire de mon grand-père et de mon père, Membres comme moi de cette Académie. Je lui laisse le soin de décider le meilleur usage qu'elle pourra faire des arrérages de ce capital, soit pour établir la fondation de prix, soit dans la manière dont elle distribuera périodiquement les arrérages dans le but de favoriser le progrès des Sciences » Qu'ont fait les académiciens devant ce blanc-seing ?

Ils ont fondé un prix biennal qui n'est pas attaché à une spécialité. C'est un prix général. Il existe beaucoup d'autres prix généraux. Certains sont décernés sous certaines conditions. Par exemple la veuve de M. Gustave Roux lègue en 1911 une rente annuelle de 1000 F à l'Académie pour fonder un prix portant le nom de son fils pour récompenser, chaque année, « un jeune savant français dont les travaux auraient paru remarquables à l'Académie ». Le lauréat doit prendre l'engagement de visiter, au cimetière du Montparnasse, la tombe du défunt mécène. C'est touchant et n'a rien de draconien.

Les conditions imposées par Mme Guzman sont plus difficiles à remplir. Elle a légué en 1889 une somme de 100 000 F pour constituer un prix unique qui sera décerné à celui qui aura trouvé le moyen de communiquer

avec un astre autre que Mars. La planète Mars étant de l'avis de la donatrice déjà suffisamment connue. Tant que le prix n'aura pas été attribué, l'Académie pourra distribuer les arrérages sous la forme de récompense, ou de subventions. C'est ce qu'elle fait depuis 70 ans.

Jusqu'à la fin de la première guerre mondiale, personne ne se serait permis d'émettre un doute sur la stabilité du franc français. Les placements en rente sur l'État étaient réputés pour la sécurité qu'ils offraient. Aussi avait-il paru prudent au législateur d'obliger l'Institut de France à placer sa fortune en rente française. On pensait de cette manière assurer une stabilité parfaite à ses revenus. Les billets de la Banque de France pouvaient être échangés à tout moment contre des Louis d'or, à raison de 290,331 mg d'or fin pour un franc papier. C'était le franc dit de germinal. La guerre avec les énormes dépenses auxquelles les belligérants furent entraînés vint bouleverser toutes les prévisions. Dès 1938, la valeur du franc était tombée à moins de 9 % de sa valeur théorique. Une seconde guerre mondiale devait accentuer encore cette tendance. En 1950, le franc français ne valait plus que 2,5 mg d'or fin. Prenons un exemple concret : Le titulaire d'un prix de 1000 F en 1914 pouvait avec cette somme acheter un cheval, vers 1935 il pouvait s'offrir une paire de chaussures et vers 1950 seulement une cravate. Dans le même temps, nos biens immobiliers avaient, il est vrai, conservé à peu près leur valeur initiale, mais les frais d'entretien et de gestion avaient augmenté. Les prix offerts portaient toujours les mêmes noms prestigieux, mais leur valeur matérielle tendait vers zéro. Par exemple le Prix Laplace décerné à l'élève sorti premier de l'École Polytechnique était de 250 F, c'est-à-dire environ 1,25 F de germinal.

Un député, chargé en 1954 d'une enquête sur la Recherche Scientifique en France, eut son attention attirée sur cette dévaluation des prix de l'Institut. Avant de représenter le département du Jura à l'Assemblée Nationale, M. Viatte était agrégé de Mathématiques et professeur dans un Lycée, il prit la chose à cœur, se renseigna au Secrétariat de l'Académie et parvint avec son collègue Gosset, à faire voter la motion suivante :

« L'Assemblée Nationale invite le Gouvernement à inscrire chaque année au Budget une subvention à l'Institut de France pour lui permettre de revaloriser les Fondations de l'Académie des Sciences qui encouragent la recherche, notamment en récompensant par des prix les auteurs de travaux scientifiques non susceptibles d'exploitations commerciales ».

C'est grâce à cette heureuse initiative que nous devons d'avoir cette année encore un palmarès présentable.

Vous estimerez certainement avec moi que le nom de Viatte mérite de figurer parmi ceux des bienfaiteurs de l'Académie des Sciences.

Sous l'influence de l'instabilité universelle qui caractérise notre époque, une nouvelle forme de fondation s'est manifestée en 1960. Estimant vain de faire des projets à longue échéance, un généreux donateur vient de mettre de son vivant, à la disposition de l'Académie, une somme de un million de nouveaux francs en rente 3 1/2 % 1952. Intérêts et capital devront être distribués en totalité d'ici vingt ans sous la forme de prix ou de subventions. L'acte de donation spécifie en outre « qu'en aucun cas les subventions ne seront considérées comme des fonds d'assistance, mais comme le moyen d'intensifier les efforts vers de nouvelles recherches ou découvertes ».

Comme le disait le Secrétaire perpétuel Darboux dans son discours de 1911 déjà mentionné :

« Récompenser des travaux, l'Académie s'est toujours montrée disposée à le faire. Mais provoquer, subventionner et encourager des recherches, cela est mieux encore. »

L'auteur de cette fondation, Charles-Léopold Mayer, indique aux chercheurs un but qui lui semble particulièrement important : « Réaliser la synthèse des nucléoprotéines, irritables au même titre que les cellules vivantes, ou révéler les mécanismes fondamentaux de la vie cellulaire ». Ces problèmes ne sont certes pas d'une solution facile. Ils se rapprochent de la synthèse de la matière vivante. Mayer est depuis longtemps préoccupé par cette question. Ingénieur-chimiste de l'École de Lyon où il a suivi les cours de Grignard, très bon expérimentateur pendant des recherches préliminaires à une thèse de doctorat, il a découvert dès 1904 la combinaison de l'urée avec le formol mais il jugea ce produit dénué de tout intérêt parce qu'il se refusait à cristalliser quel que fût le germe cristallin utilisé à cet effet. Mieux conseillé il aurait découvert les aminoplastes.

En 1916, Mayer partit pour les États-Unis d'Amérique avec une mission du Service des Poudres français et en rapporta une abondante documentation dont il tira un livre important qui fut édité au Canada. Avec l'âge sa tendance philosophique s'est accentuée, l'un de ses Ouvrages intitulé : *L'Homme ne vaut que par le Progrès*, a été préfacé par André Maurois; un autre : *La Morale de l'Avenir* a été préfacé par Jean Rostand.

Le prix Charles-Léopold Mayer va être décerné aujourd'hui pour la première fois, il est cette année de 65 000 NF.

Je fais des vœux pour que le donateur assiste, avant l'expiration du délai qu'il a lui-même fixé, à la solution du problème pour lequel il se passionne avec une ardeur toute juvénile.

Je donne la parole à M. le Secrétaire perpétuel de la division des Sciences chimiques et naturelles pour la lecture du Palmarès.

PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1961.

MÉDAILLES.

Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier.

MÉDAILLE LAVOISIER. — La médaille est décernée à M. **Marcel Delépine**, membre de l'Académie des sciences, pour l'ensemble de son œuvre chimique. *Rapporteur :* M. L. Hackspill.

MATHÉMATIQUES.

Commissaires : MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet.

PRIX CARRIÈRE (900 NF). — Le prix est décerné à M. **Bernard Malgrange**, professeur à la Sorbonne, pour ses travaux d'analyse. *Rapporteur :* M. J. Leray.

PRIX EN HOMMAGE AUX SAVANTS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : RENÉ GOSSE, ARMAND LAMBERT, JACQUES SOLOMON (1.250 NF). — Le prix est décerné à M. **Jacques-Louis Lions**, professeur à l'Université de Nancy, pour l'ensemble de ses travaux d'analyse. *Rapporteur :* M. J. Leray.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

PRIX MONTYON (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Raymond Chaléat**, professeur à la Faculté des sciences de Besançon, pour l'ensemble de son œuvre en chronométrie. *Rapporteur :* M. J. Pérès.

PRIX PIERSON-PERRIN (2.150 NF). — Le prix est décerné à M. **Roger Michel**, ingénieur de recherches à l'Office national des études et recherches aéronautiques, pour ses travaux sur la mécanique des fluides. *Rapporteur :* M. M. Roy.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, N...

PRIX JULES-CÉSAR JANSSEN. — La médaille est décernée à M. **Pol Swings**, correspondant de l'Académie des sciences, professeur à l'Université de Liège, pour son œuvre en spectroscopie et notamment ses recherches sur le spectre des comètes. *Rapporteur :* M. A. Couder.

PRIX ANCEL (1.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Gérard Wlérick**, astronome-adjoint à l'Observatoire de Meudon, pour ses recherches sur les applications de la caméra électronique à la physique solaire. *Rapporteur :* M. A. Danjon.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb, N...

PRIX GAY (2.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Léopold Berthois**, maître de conférences à l'École nationale d'agriculture de Rennes, pour ses travaux océanographiques. *Rapporteur :* M. J. Bourcart.

PRIX TCHIHATCHEF (1.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Jules Vidal**, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de géographie botanique au Laos et territoires voisins. *Rapporteur :* M. H. Humbert.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon J. Pérès, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, N...

PRIX PLUMEY (4.600 NF). — Le prix est décerné à M. **Pierre Contensou**, ingénieur en chef du Génie maritime, directeur technique adjoint à l'Office national d'études et recherches aéronautiques, pour l'ensemble de ses travaux sur la dynamique et le pilotage des navires, des avions et des engins. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, C. Gutton, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte, J. Laval.

PRIX LA CAZE (4.600 NF). — Le prix est décerné à MM. **Paul Falk-Vairant** et **Georges Valladas**, ingénieurs au Commissariat à l'énergie atomique, pour leurs travaux sur la physique des mésons π aux grandes énergies. *Rapporteur :* M. L. Leprince-Ringuet.

PRIX HENRI DE PARVILLE (2.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Antoine Colombani**, professeur à la Faculté des sciences de Caen, pour ses travaux sur les propriétés électriques et magnétiques des couches minces. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

PRIX PIERRE LAFITTE (800 NF). — Le prix est décerné à M. **Pierre Herreng**, ingénieur à la Société alsacienne de constructions mécaniques, pour ses travaux sur les ondes électromagnétiques. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

FONDATION FERNAND HOLWECK (1.100 NF). — Un prix est décerné à M. **Roger Mérigoux**, professeur à la Faculté des sciences de Marseille, pour ses travaux sur la physique des surfaces. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat.

CHIMIE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Jean-Vincent Harispe**, inspecteur général des établissements classés à la Préfecture de police, pour ses travaux relatifs à l'hygiène publique. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

PRIX JECKER (6.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Raymond Paul**, professeur à la Faculté libre des sciences d'Angers, pour l'ensemble de ses travaux de chimie organique, particulièrement sur les dérivés du furane et du pyrane. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

FONDATION CAHOURS (800 NF). — Un prix est décerné à M. **Charles Mazières**, agrégé de l'Université, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour sa thèse sur une microméthode d'analyse thermique. *Rapporteur :* M. L. Hackspill.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (4.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Jacques Bénard**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux sur la chimie minérale et en particulier sur les combinaisons non stœchiométriques. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est décernée à M. **Jacques Bénard**, lauréat du prix Paul Marguerite de La Charlonie. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

PRIX HOUZEAU (1.400 NF). — Le prix est décerné à M. **Sylvestre Julia**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de synthèse organique sur les composés cyclopropaniques. *Rapporteur :* M. G. Champetier.

PRIX SCHÜTZENBERGER (900 NF). — Le prix est décerné à M. **Pierre Sigwalt**, chef de travaux à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur les réactions de polymérisation et de copolymérisation anionique. *Rapporteur :* M. G. Champetier.

GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg.

PRIX FONTANNES (1.400 NF). — Le prix est décerné à M. **Daniel Laurentiaux**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Reims, pour ses travaux sur les Insectes de l'ère primaire. *Rapporteur :* M. J. Piveteau.

FONDATION PAUL FALLOT (530 NF). — La bourse est attribuée à M. **Michel Villiaumey**, étudiant, pour ses recherches géologiques dans la région de Gibraltar. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

PRIX MONTAGNE (1.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Marius Chadefaud**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la cryptogamie. *Rapporteur :* M. R. Heim.

PRIX FOULON (2.500 NF). — Le prix est décerné à Mme **Roger Van Campo**, née **Madeleine Duplan**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses études de Palynologie. *Rapporteur :* M. L. Plantefol.

PRIX AUGUSTE CHEVALIER (1.450 NF). — Le prix est décerné à M. **Jacques Léandri**, sous-directeur au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux sur les flores tropicales, spécialement celle de Madagascar. *Rapporteur :* M. H. Humbert.

ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Ch. Champy, Em. Fauré-Fremiet.

PRIX CUVIER (2.200 NF). — Le prix est décerné à M. **Pierre Joly**, professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg, pour ses travaux sur l'endocrinologie des Insectes. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

PRIX SAVIGNY (1.700 NF). — Le prix est décerné à M. **François Bourlière**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour son œuvre en écologie des Vertébrés. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX POUCHARD (980 NF). — Le prix est décerné à Mme **Luc Plateaux**, née **Cécile Quénu**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la biologie des Abeilles sociales (*Halictes*). *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Cl. Bressou, M. Fontaine.

PRIX FOULON (2.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Hermon Darpoux**, directeur de la Station centrale de Pathologie végétale de l'Institut national de la recherche agronononomique de Versailles, pour ses travaux de phytopharmacie et de physiopathologie végétale. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

ANTHROPOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, P. Pruvost, J. Piveteau, Em. Fauré-Frémiet.

PRIX ANDRÉ-C. BONNET (5.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Camille Arambourg**, membre de l'Académie des sciences, professeur honoraire au Muséum national d'histoire naturelle, pour sa découverte de l'Atlanthropus. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, Ed. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, Ch. Champy, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, N...

PRIX MONTYON (5.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Max-Fernand Jayle**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur l'Haptoglobine du plasma sanguin. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX BARBIER (3.900 NF). — Le prix est décerné à M. **Jacques Hepp**, chirurgien de l'Hôpital Bichat pour ses travaux sur la chirurgie des voies biliaires. *Rapporteur :* M. F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX BRÉANT (3.600 NF). — Un prix est décerné M. **Roger Sohier**, professeur à la Faculté de médecine de Lyon, pour ses travaux en virologie clinique. *Rapporteur :* M. R. Debré.

PRIX JEAN TOY (20.000 NF). — Le prix est décerné à MM. **Raymond Turpin**, membre de l'Académie de médecine, et **Jérôme Lejeune**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour leurs travaux sur les maladies humaines par aberrations chromosomiques. *Rapporteur :* M. L. Binet.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, A. Lacassagne, G. Guillain, Ch. Champy, F. Perrin, F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX ROBERGE (2.600 NF). — Le prix est décerné à M. **Jacques Delarue**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour l'ensemble de ses travaux d'anatomie pathologique sur la tuberculose et le cancer. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX BARIOT-FAYNOT (1.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Odilon Chalvet**, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la théorie quantique de la cancérisation par les hydrocarbures et leurs dérivés substitués et hétéroatomiques. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (2.300 NF). — Un prix est décerné à M. **Georges Rudali**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour l'ensemble de ses travaux sur les Leucémies. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PRIX EUGÈNE ET AMÉLIE DUPUIS (800 NF). — Le prix est décerné à M. **Marcel Rivière**, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses différents travaux de cancérologie. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain, R. Fabre.

PRIX MONTYON (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Gaston Viaud**, professeur à l'Université de Strasbourg, pour ses recherches sur le comportement animal. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

PRIX PHILIPEAUX (1.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Jean-François Cier**, professeur à la Faculté de médecine de Lyon, pour ses travaux de physiologie. *Rapporteur :* M. L. Binet.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

Commissaires : MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, G. Ribaud, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz.

PRIX HENRY GIFFARD. — Un prix de 5.000 NF est décerné à M. **Gaston Fleischel**, ingénieur des arts et manufactures pour ses travaux sur les transmissions automatiques en automobile. *Rapporteur :* M. G. Darrieus.

PRIX ALEXANDRE DARRACQ (9.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Paul Chanson**, ingénieur général militaire des fabrications d'armement, pour ses travaux d'optique électronique et de physique nucléaire. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

PRIX MONTYON (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Jean Bass**, professeur à l'École nationale supérieure de l'aéronautique, pour ses travaux sur les fonctions pseudo-aléatoires. *Rapporteur :* M. M. Fréchet.

HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES.

Commissaires : MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier.

PRIX BINOUX (1.950 NF). — Le prix est décerné à M. **Pierre Huard**, professeur à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Rennes, pour l'ensemble de ses travaux sur l'histoire de la médecine. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires : M. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, G. Ribaud, L. Fage, J. Duclaux.

PRIX HENRI DE PARVILLE (1.850 NF). — Le prix est décerné à M. **Charles de Cizancourt**, pour son ouvrage intitulé : *Les textiles scientifiques. Rapporteur :* M. J. Duclaux.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : GRAND PRIX DES SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES (20.000 NF). — Commissaires : MM. R. Courrier, G. Bertrand, M. Delépine, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier; Ch. Jacob, F. Grandjean, P. Pruvost, J. Piveteau, J. Wyart, C. Arambourg; R. Souèges, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, L. Plantefol, R. Gautheret; É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, P.-P. Grassé, Ch. Champy, Em. Fauré-Fremiet; M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Cl. Bressou, M. Fontaine; P. Portier, L. Binet, G. Guillain, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, N...; Ed. Sergent, J. Duclaux, G. Ramon, L. Hackspill, P. Bouin, A. Portevin, J. Tréfouël, A. Lacassagne, Ém. Guyénot, R. Perrin, A. Vandel, G. Delépine, L. Moret, P. Lépine, L. Velluz.

Le prix est décerné à M. **Albert Policard**, correspondant de l'Académie des sciences, pour l'ensemble de son œuvre d'histophysiologie. *Rapporteur :* M. R. Courrier

PRIX GEGNER (3.400 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **François Morel**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris, chef de laboratoire au Commissariat à l'énergie atomique, pour ses travaux sur la perméabilité des membranes. *Rapporteur :* M. R. Courrier;

PRIX PETIT D'ORMOY (7.300 NF). — Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, E.-G. Barrillon, J. Pérès, G. Ribaud, R. Garnier.

Le prix est décerné à M. **Claude Chevalley**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux d'algèbre appliquée notamment à la théorie des nombres et à celle des groupes. *Rapporteur :* M. G. Julia.

PRIX JEAN REYNAUD (2.400 NF). — Commissaires : MM. L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, M. Fréchet, A. Léauté, J. Lecomte.

Le prix est décerné à M. **Charles Maurain**, membre de l'Académie des sciences, doyen honoraire de la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de son œuvre scientifique. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX HOULLEVIGUE (2.400 NF). — Commisaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, R. Gautheret.

Le prix est décerné à M. **Claude Delamare-Deboutteville**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour son ouvrage intitulé : *La biologie des eaux souterraines littorales et continentales*. *Rapporteur :* M. L. Fage.

PRIX HIRN (2.900 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à Mme Veuve **Paul Fallot**, née **Germaine Adrien**, pour la publication d'un livre jubilaire rappelant l'œuvre de son mari. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

PRIX THORLET. — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Un prix de 1.250 NF est décerné à M. **Henri Fischer**, docteur en médecine pour l'ensemble de son œuvre de prophylaxie sanitaire. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX CHARLES DUPIN (800 NF). — Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Garnier, M. Fréchet.

Le prix est décerné à M. **Luc Gauthier**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de haute géométrie. *Rapporteur :* M. M. Fréchet.

PRIX CHARLES-LOUIS DE SAULSES DE FREYCINET (6.000 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **Maurice Guérin**, chef du service de médecine expérimentale à l'Institut de recherches sur le cancer Gustave-Roussy, pour l'ensemble de son œuvre en cancérologie. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX DU GÉNÉRAL MUTEAU (1.200 NF). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier.

Le prix est décerné à M. **Pierre Salmon**, ingénieur général de 1re classe des fabrications d'armement pour l'ensemble de sa contribution à la défense nationale. *Rapporteur :* M. A. Portevin.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (1.200 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier, A. de Gramont, G. Ribaud, G. Bertrand, P. Portier, L. Binet.

Le prix est décerné à Mme **Henri Raulin**, née **Jeanine Lévy**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la nutrition. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX PAUL GALLET (1.100 NF). — Commissaires : MM. G. Bertrand. M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier.

Le prix est décerné à M. **Pierre Nogues**, directeur du Centre d'étude du mouvement à l'Institut Marey, pour l'ensemble de ses travaux sur la physiologie du mouvement. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX ERNEST DECHELLE (1.800 NF). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, Ch. Jacob, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim.

Le prix est décerné à M. **René Wetzel**, géologue à la Compagnie française des Pétroles, pour ses travaux géologiques et cartographiques en Proche-Orient, principalement sur le Quaternaire de la région de Tripolie d'Asie. *Rapporteur :* M. P. PRUVOST.

PRIX DU DOCTEUR ET DE MADAME HENRI LABBÉ. — Commissaires : MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Ch. Champy, R. Fabre.

Deux prix de diététique, de 1.000 NF, sont décernés :

à Mme **Lucien Blanquet**, née **Colette Jonot**, chargée de Cours à l'École normale supérieure de l'enseignement technique, pour son enseignement de l'alimentation rationnelle dans les établissements ménagers. *Rapporteur :* M. R. FABRE;

à M. **François Decaux**, directeur de la Revue de Phytothérapie, pour ses travaux dans cette discipline. *Rapporteur :* M. L. BINET.

Deux prix d'enseignement ménager, de 1.000 NF, sont décernés :

à Mlle **Jeanne-Marie Bernard**, directrice de l'Institut ménager agricole d'Alger, pour ses travaux de vulgarisation de l'aviculture en Algérie. *Rapporteur :* M. M. LEMOIGNE;

à Mme **Bernard Possompès**, née **Marthe Ingrand**, professeur agrégée au Lycée Fénelon, pour son livre intitulé : *Physiologie de la reproduction et puériculture. Rapporteur :* M. R. COURRIER.

Un prix de chimie biologique, de 1.000 NF, est partagé entre :

M. **Jean-Paul Aubert**, ingénieur agronome, pour ses travaux sur le métabolisme microbien. *Rapporteur :* M. M. LEMOIGNE;

et M. **Gérard Milhaud**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour ses travaux sur la synthèse d'analogues de la vitamine E. *Rapporteur :* M. M. LEMOIGNE.

PRIX LOUIS BONNEAU (3.000 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **René Heller**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de physiologie végétale. *Rapporteur :* M. R. GAUTHERET.

FONDATION CHARLES-LÉOPOLD MAYER (65.000 NF). — Commissaires : MM. R. Courrier, M. Delépine, G. Champetier, R. Souèges, R. Heim, P.-P. Grassé, Em. Fauré-Frémiet, R. Fabre, M. Fontaine, L. Binet, P. de Gaudart d'Allaines, J. Duclaux, L. Hackspill.

Un prix est décerné à M. **Francis Harry Compton Crick**, membre de la Royal Society, pour l'ensemble de ses travaux sur les acides nucléiques, les polyglycines et le collagène. *Rapporteur :* M. L. HACKSPILL.

PRIX DE L'INSTITUT
DÉCERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRIX D'AUMALE (1.000 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à Mme Veuve **Pierre Sergescu**, née **Maria Kasterska**, qui prépare une bibliographie des œuvres mathématiques et d'histoire des sciences de son mari. *Rapporteur :* M. L. DE BROGLIE.

PRIX DE Mme CLAUDE BERTHAULT (1.600 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **Jean-G. Marchal**, professeur à la Faculté de pharmacie de Nancy, pour ses travaux de microbiologie. *Rapporteur :* M. R. COURRIER.

FONDATION JAFFÉ. — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie. R. Courrier.

Deux prix de 20.000 NF sont décernés :

à M. **René Lucas**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, directeur de l'École supérieure de physique et chimie industrielles, pour l'ensemble de ses travaux de physique. *Rapporteurs :* MM. J. Duclaux et G. Champetier ;

à M. **Émile Terroine**, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Strasbourg, directeur du Centre de coordination des études et recherches sur la nutrition au Centre national de la recherche scientifique, pour l'ensemble de ses travaux de physiologie et de biochimie de la nutrition. *Rapporteurs :* MM. M. Delépine et R. Courrier.

FONDS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier, P. Montel, G. Bertrand, J. Tréfouël.

Les subventions suivantes sont attribuées :

— 5.000 NF à M. **Roger Guillemin**, sous-directeur du laboratoire de morphologie et endocrinologie au Collège de France, pour ses recherches tendant à établir l'identité de facteurs peptidiques d'origine diencéphalique contrôlant la fonction lutéinisante de l'adénohypophyse;

— 5.000 NF à l'**Association française de séismologie expérimentale**, pour la participation française à un certain nombre d'expériences internationales utilisant de grandes explosions dans les Alpes italiennes;

— 10.000 NF à l'**Observatoire d'Abbadia**, pour l'amélioration de cet établissement;

— 2.000 NF à l'**Observatoire de Nice**, pour l'amélioration de son matériel scientifique;

— 2.500 NF au **Laboratoire de chimie du Muséum national d'histoire naturelle**, pour l'acquisition des *Tables décennales de Chemical abstracts;*

— 3.000 NF au **Laboratoire d'écologie générale du Muséum national d'histoire naturelle**, pour l'acquisition de la *Faune de France;*

— 3.164 NF à M. **Jack Bost**, maître de conférences à l'École nationale vétérinaire de Lyon, pour l'achat d'appareils destinés à des recherches sur les corrélations fonctionnelles cardio-respiratoires chez le chien;

— 1.000 NF à l'**École polytechnique**, pour sa Bibliothèque;

— 3.000 NF à l'**Institut de paléontologie humaine**, pour sa Bibliothèque;

— 400 NF à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa Bibliothèque. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

FONDS DES LABORATOIRES. — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Un prix de 3.000 NF est décerné à M. **José Salvador Gandolfo**, professeur à l'Université de Buenos-Aires, pour ses travaux d'hydraulique générale. *Rapporteur:* M. L. Escande.

Deux prix de 2.500 NF sont décernés :

à MM. **Pierre Azou**, professeur à l'École centrale des arts et manufactures, et **André Kerleroux**, ingénieur chef de service de l'inspection du matériel d'une compagnie rattachée à l'Institut français du Pétrole, pour leur étude et réalisation d'une platine chauffante. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

à M. **Georges Zbyszewski**, géologue principal au Service géologique du Portugal, pour l'ensemble de ses travaux sur la géologie de ce pays. *Rapporteurs :* MM. J. Piveteau et P. Pruvost.

Un prix de 2.000 NF est décerné à M. **Hughes Latour**, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, pour ses travaux sur l'Électrocardiographie endo-cavitaire. *Rapporteur :* M. G. Giraud.

Cinq prix de 1.500 NF sont décernés :

à M. **Étienne Crausse**, professeur à la Faculté des sciences d'Alger, pour ses travaux de mécanique des fluides et d'hydraulique. *Rapporeur :* M. L. Escande;

à M. **Charles Legrand**, sous-directeur du Laboratoire des Rayons X du Centre national de la recherche scientifique, pour son étude de la structure de la cellulose et des hauts polymères. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat;

à M. **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Grenoble, pour l'étude des résonances magnétiques de niveaux atomiques excités par bombardement électronique. *Rapporteur :* M. G. Ribaud ;

à M. **Paul Puech**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Montpellier, pour son ouvrage sur *L'activité électrique auriculaire normale et pathologique. Rapporteur :* M. G. Giraud;

à M. **Maurice Tessier**, ingénieur de l'École d'optique, pour ses recherches sur les dispositifs de détection et d'observation utilisant les radiations infrarouges. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

Trois prix de 1.000 NF sont décernés :

à M. **Pierre Lecat**, travailleur libre aux Laboratoires de Génétique formelle et du Phytotron du Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la nutrition minérale des végétaux et l'amélioration de leurs qualités nutritives ou médicinales. *Rapporteur :* M. R. Courrier;

à M[lle] **Suzanne Longuevalle**, chef de travaux à la Faculté de pharmacie de Paris, pour son ouvrage intitulé : *Chromatographie de partage gaz-liquide. Applications au contrôle des médicaments. Rapporteur :* M. R. Fabre;

à M. **Claude Malméjac**, assistant à la Faculté de médecine d'Alger, pour sa thèse intitulée : *Étude expérimentale sur les possibilités d'interventions prolongées sur cœur exsangue sous hypothermie contrôlée à* 16°-18° C. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

Un prix de 800 NF est décerné à M. **Roland Buchet**, médecin radiologiste des Hôpitaux de Paris, pour ses travaux de radiobiologie. *Rapporteur :* M. L. Binet.

FONDS PAUL DOISTAU-ÉMILE BLUTET. — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Deux prix de 3.000 NF sont décernés :

à M. **Jean Berger**, ingénieur en chef des Poudres, directeur scientifique du Centre d'études de Vaujours, pour ses travaux sur les ondes de choc et de détonation. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

à M. **Armand Hadni**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour sa thèse sur l'étude du spectre infrarouge de grandes longueurs d'onde. *Rapporteur :* M. J. Lecomte.

Un prix de 2.000 NF est décerné à M. **Henri Heslot**, chef de travaux à l'Institut national agronomique, pour ses travaux de génétique végétale. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS. BOURSES D'ÉTUDES ET DE VOYAGES.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Rodolphe Greif**, né à Strasbourg (Bas-Rhin), le 6 octobre 1940, sorti premier de l'École polytechnique.

FONDATION L.-E. RIVOT. — Les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1961, avec le n° 1 ou 2 de l'École polytechnique, et entrés dans les Corps des mines et des ponts et chaussées, reçoivent :

— M. **Rodolphe Greif**, entré premier à l'École nationale supérieure des mines, 800 NF;

— M. **Bertrand Giraud**, entré second à l'École nationale supérieure des mines, 400 NF;

— M. **Daniel Robequain**, entré premier à l'École nationale des ponts et chaussées, 800 NF ;

— M. **Marcel Rat**, entré second à l'École nationale des ponts et chaussées, 400 NF.

FONDATION GIRBAL-BARAL (1.200 NF). — Une allocation est accordée à M. **Jacques Delattre**, étudiant à la Faculté de médecine de Paris, pour ses études de physiologie respiratoire et circulatoire. *Rapporteur :* L. Binet.

FONDATION RICHARD (800 NF). — Commissaires : MM. L. Hackspill, A. Denjoy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

La bourse est attribuée à Mlle **Suzanne Simon**, licenciée ès sciences, pour ses études, au Musée océanographique de Monaco, de la biologie de *Coricus rostratus*. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

FONDS DES BOURSES. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à distribuer des bourses, il a été attribué, en 1961, une somme de 9.800 NF.

FONDS D'ASSISTANCE. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à aider les savants ou leurs familles, il a été distribué, en 1960, une somme de 36.600 NF.

LECTURE.

M. Louis de Broglie, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la vie et l'œuvre de Georges Darmois, Membre de la Section d'Astronomie*. Cette Notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours*, t. IV.

L. B. R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 DÉCEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la nouvelle année, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 3 janvier au lieu du lundi 1er.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Rome, le 8 décembre 1961, de M. **Francesco Severi**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **René Garnier**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Lucien Plantefol** signale à l'Académie la présence de M. **Ralph Wetmore**, Professeur de botanique à l'Université Harvard, Membre de l'Académie nationale des sciences de Washington. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **Sangham Lal**, Secrétaire, annonce la fondation, à New Delhi, d'une **Académie indienne des sciences médicales** qui sera inaugurée le 19 décembre 1961.

Un télégramme de félicitations sera envoyé.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des longitudes, par la mort de M. *Donatien Cot*.

(Renvoi à la division des sciences mathématiques et physiques.)

Mmes **Lucien Blanquet**, **Paul Fallot**, **Bernard Possompès**, **Henri Raulin**; MM. **Camille Arambourg**, **Jean Bass**, **Jacques Bénard**, **Léopold Berthois**, **Marius Chadefaud**, **Raymond Chaléat**, **Odilon Chalvet**, **Claude Chevalley**, **Jean-François Cier**, **Charles de Cizancourt**, **Pierre Contensou**, **Étienne Crausse**, **Francis Crick**, **Hermon Darpoux**, **François Decaux**, **Claude Delamare-**

Deboutteville, **Jacques Delarue**, **Marcel Delépine**, **Paul Falk-Vairant**, **Henri Fischer**, **Gaston Fleischel**, **Armand Hadni**, **Jean-Vincent Harispe**, **René Heller**, **Jacques Hepp**, **Henri Heslot**, **Pierre Huard**, **Max-Fernand Jayle**, **Pierre Joly**, **Sylvestre Julia**, **Daniel Laurentiaux**, **Jacques Léandri**, **Charles Legrand**, **Jérôme Lejeune**, **René Lucas**, **Bernard Malgrange**, **Claude Malméjac**, **Jean-G. Marchal**, **Charles Maurain**, **Charles Mazières**, **Roger Mérigoux**, **Raymond Paul**, **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, **Albert Policard**, **Paul Puech**, **Georges Rudali**, **Pierre Salmon**, **Pierre Sigwalt**, **Roger Sohier**, **Pol Swings**, **Émile Terroine**, **Raymond Turpin**, **Georges Valladas**, **Gaston Viaud**, **Jules Vidal**, **René Wetzel**, **Gérard Wlérick**, **Georges Zbyszewski** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

MM. le Général Commandant l'**École polytechnique**, le Directeur de l'**Institut de Paléontologie humaine**, **Marcel Rat**, **Daniel Robequain**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale** adressent des remerciements pour les subventions ou allocations qui leur ont été accordées pour leurs recherches, leurs Bibliothèques ou leurs Publications.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **Lucien Plantefol**, un volume de M. Louis Genevès intitulé : *Manipulations de botanique*, dont il a écrit la *Préface*;

par M. **Henri Gaussen**, le tome XCVII des *Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique*, intitulé : *Méthodes de la Cartographie de la végétation, Toulouse*, 16-21 *mai* 1960, pour lequel il a écrit un *Avant-propos* et un *Exposé d'introduction*.

Les ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

— Une collection de tirages à part des travaux de l'Institut d'histologie de l'Université de Liège, dirigé par M. Maurice Chèvremont.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Histoire de la Pensée. École pratique des Hautes-études. III. Alexandre Koyré. *La révolution astronomique. Copernic, Kepler, Borelli.*

2° D. Jarry. *Parasitologie humaine. Exercices pratiques d'histoire naturelle médicale.* Préface de M. Hervé Harant.

3° Centre international de synthèse. *Fontenelle. Sa vie et son œuvre*, 1657-1757, par Suzanne Delorme, Antoine Adam, André Couder, Jean Rostand, André Robinet.

4° Chimie et Industrie. Vol. 86, n° 4 *bis. XXXIIIe Congrès international de chimie industrielle. Toulouse, Bordeaux*, 28 *septembre*-8 *octobre* 1961.

5° *Travaux faits dans les laboratoires du Muséum national d'histoire naturelle pendant l'année* 1960.

6° RAOUL-MICHEL MAY. Une collection de tirages à part de ses travaux de zoologie.

7° Ciba Foundation Study group n° 11. *The mechanism of action of water-soluble vitamins.*

8° KARL-GEORG AHLSTRÖM. *Transfer and communality. An experimental study of learning.* (Thèse, Uppsala.)

9° Académie des sciences de Bielorussie. Institut d'énergétique. O. S. BERLJAND, R. I. GAVRILOVA, A. P. PRUDNIKOV. *Tablitsy integral'nykh funktsiĭ ochibok i polinomov Ermita* (*Tables des fonctions Intégrales d'erreurs et des polynomes d'Hermite*).

10° Id. et Institut de physique de construction de l'Académie de construction et d'architecture de Bielorussie. ALEKSEÏ VASIL'EVITCH LYKOV. *Teoretitcheskie osnovy stroitel'noi teplofiziki* (*Bases théoriques de la physique de la chaleur appliquée à la construction*).

11° Id. Institut des sciences géologiques. VASILIĬ KOUZ'MITCH GOLOUBTSOV, ALEKSANDR SEMENOVITCH MAKHNATCH. *Fatsii territorii Belorussii v paleozoe i rannem mezozoe* (*Faciès des territoires de la Bielorussie dans le paléozoïque et le mésozoïque ancien*).

12° Id. ZALMAN ABRAMOVITCH GORELIK, EDIT DONAL'DOVNA MICHAGOVA, ERNST ARKAD'EVITCH LEVKOV. *Peski B. S. S. R. i ikh promychlennoe ispol'zovanie* (*Sables de Bielorussie et leur utilisation industrielle*).

13° Id. *Materyjaly pa antrapagenou Belarusi, da VI kangresa I.N.K.V.A. ŭ Varchave,* 1961 *g.* (*Materials on the anthropogen of Byelorussia, for the VI congress of I. N. Q. U. A. in Warszawa,* 1961). Rédacteurs : K. I. LUKACHEV, M. M. TSARENKO, L. M. VAZNJATCHOUK.

14° Id. Commission sur la genèse et la lithologie des dépôts quaternaires. *Materialy po genezisou i litologii tchetvertitchnykh otlojeniĭ* [*Materials on genesis and lithology of quaternary deposits* (*to the VI congress of I.N.Q.U.A., Warsaw,* 1961)].

15° NIKOLAÏ SERGEEVITCH AKOULOV. *Dislokatsii i plastitchnost'* (*Dislocation et plasticité*).

16° Allahabad mathematical Society. *Indian Journal of mathematics.* Vol. I, n°s 1, 2; vol. II, n°s 1, 2.

17° University of Queensland papers. *Faculty of veterinary science.* Volume I, n° 1.

Il signale également trois fascicules multicopiés :

Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de théorie du potentiel* dirigé par MARCEL BRELOT, GUSTAVE CHOQUET et JACQUES DENY. 4e année : 1959-1960.

Id. *Séminaire* PIERRE LELONG. 3e année : 1961. *Analyse.*

Id. *Séminaire* SCHWARTZ. 5e année : 1960-1961. *Équations aux dérivées partielles et interpolation.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Les applications de préfermeture.*

Note (*) de M. **Pierre Grillet**, présentée par M. Jean Leray.

Nous étudions un mode de construction des fermetures par processus infini.

Étant donné un ensemble E, nous appelons *application de préfermeture sur* E, ou simplement préfermeture, toute application φ de $\mathfrak{T}(E)$ dans $\mathfrak{T}(E)$ telle que, pour toute chaîne $(X_\iota)_{\iota\in I}$ de parties de E :

$$(1)\qquad \varphi\left(\bigcup_{\iota\in I} X_\iota\right)=\bigcup_{\iota\in I}(\varphi(X_\iota)).$$

(Par chaîne, nous entendons famille totalement ordonnée par inclusion.)

La condition (1) implique l'isotonie de φ.

Étudions comment l'ensemble P des préfermetures est situé dans l'ensemble A des applications de $\mathfrak{T}(E)$ dans $\mathfrak{T}(E)$. Tout d'abord toute loi de composition interne τ sur $\mathfrak{T}(E)$ induit sur A une loi de composition interne que nous désignerons par le même symbole, définie par

$$(\forall\varphi,\ \psi\in A)(\forall X\in\mathfrak{T}(E))(\varphi\tau\psi)(X)=\varphi(X)\tau\psi(X).$$

D'autre part, A est muni d'une loi de demi-groupe $\circ$ qui est la composition des applications.

Proposition 1. — *Toute union de préfermetures est une préfermeture.* P *est stable pour* $\circ$. P *est stable pour* τ *dès que* τ *possède dans* $\mathfrak{T}(E)$ *la distributivité générale par rapport à l'union.*

Soient $(\varphi_\lambda)_{\lambda\in L}$ une famille de préfermetures et $(X_\iota)_{\iota\in I}$ une chaîne de parties de E. $\left(\bigcup_{\lambda\in L}\varphi_\lambda\right)$ est une préfermeture car

$$\left(\bigcup_{\lambda\in L}\varphi_\lambda\right)\left(\bigcup_{\iota\in I}X_\iota\right)=\bigcup_{\lambda\in L}\left(\bigcup_{\iota\in I}(\varphi_\lambda(X_\iota))\right)$$
$$=\bigcup_{\iota\in I}\left(\bigcup_{\lambda\in L}(\varphi_\lambda(X_\iota))\right)=\bigcup_{\iota\in I}\left(\left(\bigcup_{\lambda\in L}\varphi_\lambda\right)(X_\iota)\right).$$

Si φ et ψ sont des préfermetures, $\varphi\circ\psi$ est une préfermeture, car $(\psi(X_\iota))_{\iota\in I}$ étant une chaîne de parties de E :

$$\varphi\left(\psi\left(\bigcup_{\iota\in I}X_\iota\right)\right)=\varphi\left(\bigcup_{\iota\in I}(\psi(X_\iota))\right)=\bigcup_{\iota\in I}(\varphi(\psi(X_\iota))).$$

Enfin $\varphi \mathrm{T} \psi$ est une préfermeture, car

$$(\varphi \mathrm{T} \psi)\left(\bigcup_{\iota \in I} X_\iota\right) = \left(\varphi\left(\bigcup_{\iota \in I} X_\iota\right)\right) \mathrm{T} \left(\psi\left(\bigcup_{\iota \in I} X_\iota\right)\right)$$

$$= \left(\bigcup_{\iota \in I} (\varphi(X_\iota))\right) \mathrm{T} \left(\bigcup_{\lambda \in L} (\psi(X_\lambda))\right).$$

Or

$$\left(\bigcup_{\iota \in I} (\varphi(X_\iota))\right) \mathrm{T} \left(\bigcup_{\lambda \in I} (\psi(X_\lambda))\right) = \bigcup_{\iota, \lambda \in I} (\varphi(X_\iota) \mathrm{T} \psi(X_\lambda)).$$

Mais $(X_\iota)_{\iota \in I}$ est une chaîne; on a par exemple $X_\iota \subseteq X_\lambda$ et, par isotonie :

$$\varphi(X_\iota) \mathrm{T} \psi(X_\iota) \subseteq \varphi(X_\iota) \mathrm{T} \psi(X_\lambda) \subseteq \varphi(X_\lambda) \mathrm{T} \psi(X_\lambda),$$

ι et λ étant quelconques, on a donc

$$\bigcup_{\iota, \lambda \in I} (\varphi(X_\iota) \mathrm{T} \psi(X_\lambda)) = \bigcup_{\iota \in I} (\varphi(X_\iota) \mathrm{T} \psi(X_\iota)) = \bigcup_{\iota \in I} ((\varphi \mathrm{T} \psi)(X_\iota)).$$

Si E est muni d'une loi de composition interne qui en fait un groupoïde G, $\mathfrak{T}(G)$ est muni des lois $\cap$, $.$, $.\cdot^{\cdot}$, $^{\cdot}\cdot.$ [1], qui possèdent la distributivité générale par rapport à l'union.

Nous appelons *application rationnelle simple sur* G tout élément de A tel que sa valeur en $X \subseteq G$ s'obtienne par un nombre fini d'intersections, produits, résiduations faibles à droite ou à gauche, à partir de X ou de complexes fixes. Par exemple, les applications α, β, γ_b définies par $\alpha(X) = X^2$, $\beta(X) = X^{\cdot}\cdot.\, X$, $\gamma_b(X) = b\,(X .\cdot^{\cdot} (X^{\cdot}\cdot.\, (X .\cdot^{\cdot} b)))$ pour $b \in G$ sont des applications rationnelles simples.

Nous appelons *application rationnelle sur* G toute union d'applications rationnelles simples. Par exemple, $\alpha \cup \beta$, γ définie par

$$\gamma(X) = \bigcup_{b \in G} (b(X .\cdot^{\cdot} (X^{\cdot}\cdot.\, (X .\cdot^{\cdot} b))))$$

sont des applications rationnelles.

PROPOSITION 2. — *Toute application rationnelle est une préfermeture.*

En effet, l'application identique et les applications constantes sont des préfermetures; il en est donc de même de toute application rationnelle simple qui s'obtient en composant un nombre fini de telles applications par les lois $\circ$, $\cap$, $.$, $.\cdot^{\cdot}$, $^{\cdot}\cdot.$; il en est donc de même de toute union d'applications rationnelles simples.

Les applications de préfermeture permettent la construction de certaines fermetures par un processus infini. De façon précise, soient φ une préfermeture sur E et $\mathcal{F}_\varphi$ la famille des parties H de E telles que $\varphi(H) \subseteq H$.

Proposition 3. — $\mathcal{F}_\varphi$ *est une famille de Moore* $\cup$*-inductive, et la* $\mathcal{F}_\varphi$*-fermeture d'une partie* K *de* E *est la partie* H *construite par*

$$(2) \qquad H = \bigcup_{n \geq 0} H_n, \qquad H_0 = K, \qquad H_{n+1} = H_n \cup \varphi(H_n).$$

Soit $(H_\iota)_{\iota \in I}$ une partie de $\mathcal{F}_\varphi$; φ étant isotone, on a

$$\varphi\left(\bigcap_{\iota \in I} H_\iota\right) \subseteq \bigcap_{\iota \in I} (\varphi(H_\iota)) \subseteq \bigcap_{\iota \in I} H_\iota$$

et, si $(H_\iota)_{\iota \in I}$ est une chaîne :

$$\varphi\left(\bigcup_{\iota \in I} H_\iota\right) = \bigcup_{\iota \in I} (\varphi(H_\iota)) \subseteq \bigcup_{\iota \in I} H_\iota.$$

Comme $\varphi(E) \subseteq E$, $\mathcal{F}_\varphi$ est une famille de Moore $\cup$-inductive.

Soit alors K une partie de E et H définie par (2); $H \in \mathcal{F}_\varphi$, car $(H_n)_{n \geq 0}$ étant une chaîne croissante, on a

$$\varphi(H) = \varphi\left(\bigcup_{n \geq 0} H_n\right) = \bigcup_{n \geq 0} (\varphi(H_n)) \subseteq \bigcup_{n \geq 0} H_{n+1} = H.$$

D'autre part, si $F \in \mathcal{F}_\varphi$ contient K, F contient $\varphi(K)$ puisque φ est isotone, donc contient H_1; de même F contient tous les H_n et F contient H. H est donc la $\mathcal{F}_\varphi$-fermeture de K.

Par exemple, si E est un groupoïde G et si α, β, γ sont les applications définies ci-dessus, la famille $\mathcal{F}_\alpha$ est celle des parties stables, la famille $\mathcal{F}_\beta$ celle des parties unitaires à droite, la famille $\mathcal{F}_\gamma$ celle des parties fortes ([2]), la famille $\mathcal{F}_{\alpha \cup \beta}$ celle des parties stables et unitaires à droite. La fermeture associée à ces familles peut donc être construite par l'algorithme (2). Il en est de même pour toute famille $\mathcal{F}_\varphi$, φ étant une application rationnelle. Les applications rationnelles courantes sont souvent assez simples pour que le passage de H_n à H_{n+1} dans (2) puisse s'exprimer élémentairement; par exemple il est immédiat, par élimination, que, pour toute partie X de G :

$$t \in \gamma(X) \iff (\exists a, b, x, y \in G)\; ax \in X, \quad ay \in X, \quad bx \in X, \quad by = t$$

on a donc

$$H_{n+1} = H_n \cup \{t;\, t \in G,\, (\exists a, b, x, y \in G)\; ax \in H_n,\, ay \in H_n,\, bx \in H_n,\, by = t\},$$

expression élémentaire de (2) pour la construction de la fermeture forte.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

([1]) Définies dans ma Note précédente : *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2448.

([2]) *Loc. cit.*, formule (11),

TOPOLOGIE GÉNÉRALE. — *Le complété et le dual d'un espace « à bornés ».* Note (*) de M. **Lucien Waelbroeck**, présentée par M. Jean Leray.

1. L'auteur a défini ([1]), ([2]), des espaces « à bornés » et des espaces « à bornés complets ». Dans ([2]) plus particulièrement, il pose un certain nombre de questions, demande notamment si tout espace « à bornés » peut être plongé dans un espace « à bornés » complet (problème de complétion), et si les formes linéaires continues sur un espace « à borné » séparent l'espace (problème de Hahn-Banach). La réponse à ces questions est négative :

Un espace « à bornés » U *est défini, tel qu'une application linéaire bornée* f : U $\rightarrow$ E *soit toujours nulle lorsque* E *est un espace « à bornés » complet.* L'espace U ne pourra jamais être plongé dans un espace complet. Une forme linéaire bornée sur U sera certainement nulle (comme application linéaire bornée U $\rightarrow$ C).

Une suite décroissante de normes est définie sur U. La topologie limite inductive localement convexe de cette suite de topologies normées est la topologie la moins fine de U, l'espace U est le seul voisinage de l'origine pour cette topologie.

L'exemple donné laisse ouverte la question de savoir si les formes linéaires sur un espace « à bornés » complet séparent l'espace.

2. U sera l'espace des polynomes d'une indéterminée x, nuls à l'origine. Une partie B de U sera dite bornée si nous pouvons trouver deux réels positifs, ε, M, tels que $|P(x)| \leq M$ pour x réel, $-\varepsilon \leq x \leq \varepsilon$. Cette convention définit évidemment une structure « à bornés » sur U.

Appelons B_n l'ensemble des $P \in U$ tels que $|P(x)| \leq 1$ si $-1/n \leq x \leq 1/n$. Chaque B_n est borné dans U; chaque borné de U est absorbé par un B_n; une application linéaire de U dans un espace « à bornés » est bornée si, et uniquement si l'image de chaque B_n est bornée.

Soit ν_n la norme suivante sur U :

$$\nu_n(P) = \sup\left\{ |P(x)| : -\frac{1}{n} \leq x \leq \frac{1}{n} \right\}$$

et appelons U_n l'espace vectoriel U normé par ν_n. Le borné B_n est la sphère unité de U_n.

Le complété U'_n de U_n s'identifie avec l'espace des fonctions continues, nulles à l'origine, sur le segment $[-1/n, 1/n]$ de l'axe réel (Weierstrass). La limite inductive des espaces U'_n est l'espace des germes de fonctions continues, nulles à l'origine. Appelons U' cet espace de germes, et φ_n l'application naturelle de U'_n dans la limite inductive.

3. Soit E un espace à bornés. *Une application linéaire* $f : U' \rightarrow E$ *est nulle si* $f_0 \varphi_1 : U'_1 \rightarrow E$ *est bornée.*

En effet, φ_1 applique B_1 sur U', puisqu'un germe nul à l'origine a toujours un prolongement inférieur à l'unité sur le segment $[-1, +1]$. Et $f\,U' = (f \circ \varphi_1)\,B_1$ est, d'une part, un sous-espace de E, et, d'autre part, un borné (puisque B_1 est un borné de U'_1). Mais E n'a pas de sous-espace borné non nul, $f\,U' = 0$, donc $f = 0$.

Ce résultat montre d'ailleurs qu'il est impossible de mettre une structure à bornés raisonable sur l'espace des germes de fonctions continues.

4. Soit alors E un espace à bornés complet, et $f : U \rightarrow E$ une application linéaire bornée.

L'ensemble $f\,B_n = B'_n$ est borné quel que soit n. L'espace E est complet, nous pouvons donc trouver un sous-espace vectoriel E_n, de E, muni d'une structure d'espace de Banach, et dont la sphère unité B''_n est une partie bornée de E qui contient B'_n.

Le choix des espaces E_n peut être effectué de manière telle que $B''_n \subseteq B''_{n+1}$. Il suffit par exemple de prendre $B''_n = \gamma B'_n$ [*voir* (1), p. 22-23]; si B est borné, γB est l'ensemble des $\Sigma z_r\, b_r$ tels que $b_r \in B$, z_r étant complexe, $\Sigma \mid z_r \mid \leqq 1$.

L'application $f : U_n \rightarrow E_n$ est continue, a un et un seul prolongement continu au complété U'_n de U_n; soit f'_n ce prolongement; l'application f'_n est une application bornée de U'_n dans E_n, et donc dans E.

Il est clair que la famille des applications $f'_n : U'_n \rightarrow E$ induit une application de la limite inductive U' dans E (en vertu de l'unicité du prolongement f'_n). Nous définissons ainsi une application $f' : U' \rightarrow E$.

Mais l'application $f'_1 = f' \circ \varphi_1$, et est une application bornée. Et nous avons montré au n° 3 que $f' = 0$ dans ces conditions. Enfin, $f = 0$ puisque f est la composée de l'application naturelle de U dans U' et de f'.

Ceci achève la démonstration.

(*) Séance du 30 octobre 1961.

(1) L. WAELBROECK, *Etude spectrale des algèbres complètes, Mémoires de l'Académie Royale de Belgique*, 1961.

(2) L. WAELBROECK, *Les espaces à bornés complets, Colloque sur l'Analyse Fonctionnelle*, Centre Belge de Recherches Mathématique, 1961, p. 51-55.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'analyse harmonique généralisée des fonctions pseudo-aléatoires.* Note de M. **Jean-Paul Bertrandias**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Soit S la classe des fonctions complexes $f(t)$ de la variable réelle t localement intégrables, nulles pour $t < 0$ et telles que leur fonction de corrélation

$$\gamma(h) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t+h)\overline{f(t)}\, dt$$

existe quel que soit h.

Soit S* la classe des fonctions de S telles que $\gamma(0) \neq 0$ et que $\gamma(h)$ soit continue pour $h = 0$.

La classe S contient par exemple les fonctions de $L^p(0, \infty)$ pour $1 \leq p < \infty$ ou les fonctions qui tendent vers zéro lorsque t augmente indéfiniment.

S* est une classe beaucoup plus restreinte qui contient par exemple les fonctions pseudo-aléatoires [fonctions bornées telles que $\gamma(0) > 0$, $\gamma(\infty) = 0$. ([1])] ou les fonctions qui coïncident avec une fonction presque-périodique pour $t \geq 0$.

Soit $F(p)$ la transformée de Laplace d'une fonction $f(t)$ de S :

$$F(p) = \int_0^\infty e^{-pt} f(t)\, dt.$$

C'est une fonction analytique de la variable complexe $p = \sigma + i\tau$ dans le demi-plan $\sigma > 0$. En effet

$$\int_0^\infty e^{-\sigma t} |f(t)|\, dt \leq \left[\int_0^\infty e^{-\sigma t}\, dt \int_0^\infty e^{-\sigma t} |f(t)|^2\, dt\right]^{\frac{1}{2}}$$

et il existe une fonction $K(\sigma)$ telle que $e^{-\sigma t} < K(\sigma)/(1+t^2)$, donc l'intégrale

$$\int_0^\infty e^{-\sigma t} |f(t)|\, dt < \frac{K(\sigma)}{\sigma} \int_0^\infty \frac{|f(t)|^2}{1+t^2}\, dt$$

est convergente d'après un théorème de Wiener [([2]) th. 20].

1. On va d'abord établir une relation entre $\gamma(h)$ et $F(p)$ pour les fonctions de S. Pour cela on utilise une forme du théorème de Parseval pour la transformation de Fourier [([3]), chap. 6, § 1] qu'on applique aux fonctions

$$G(x) = e^{-\sigma x} f(x),$$
$$g(y) = \int_{-\infty}^\infty e^{-\sigma\xi} e^{-iy\xi} f(\xi)\, d\xi = F(\sigma + iy),$$

h étant un nombre réel quelconque, on a

$$\int_{-\infty}^\infty G(\xi)\overline{G(\xi - h)}\, d\xi = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{ihy} g(y)\overline{g(y)}\, dy, \tag{1}$$

ce qui donne, en posant $\xi - h = t$ et $y = \tau$:

$$(2) \qquad e^{-\sigma h}\int_0^\infty e^{-2\sigma t} f(t+h)\overline{f(t)}\,dt = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty e^{ih\tau}\,|\,F(p)\,|^2\,d\tau.$$

Cette égalité introduit la transformée de Laplace de la fonction $f(t+h)\,\overline{f(t)}$:

$$G_h(p) = \int_0^\infty e^{-pt} f(t+h)\overline{f(t)}\,dt.$$

D'après un théorème abélien pour la transformation de Laplace [(3), chap. 13, § 1] on a

$$\lim_{2\sigma \to 0} 2\sigma G_h(2\sigma) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(t+h)\overline{f(t)}\,dt = \gamma(h).$$

L'égalité (2) donne alors la relation cherchée

$$(3) \qquad \gamma(h) = \lim_{\sigma\to 0}\frac{\sigma}{\pi}\int_{-\infty}^\infty e^{ih\tau}\,|\,F(p)\,|^2\,d\tau.$$

2. Supposons maintenant que $f(t)$ appartienne à la classe S^*, $\gamma(h)$ est alors une fonction de h continue et bornée [(2), th. 25 et 26]. C'est une fonction de type positif [(1), th. 1] et il existe une fonction $\alpha(\omega)$ non décroissante telle que

$$\gamma(h) = \int_{-\infty}^\infty e^{i\omega h}\,d\alpha(\omega), \qquad \text{avec} \quad \alpha(-\infty) = 0, \qquad \alpha(+\infty) = \gamma(0) > 0.$$

L'égalité (3) peut se mettre sous la forme

$$(3') \qquad \gamma(h) = \lim_{\sigma\to 0}\int_{-\infty}^\infty e^{i\omega h}\,d\frac{\sigma}{\pi}\int_{-\infty}^{\omega}|\,F(p)\,|^2\,d\tau.$$

D'après un théorème de M. Paul Lévy [(4), chap. 4, § 12], on a

$$(4) \qquad \alpha(\omega) = \lim_{\sigma\to 0}\frac{\sigma}{\pi}\int_{-\infty}^{\omega}|\,F(p)\,|^2\,d\tau.$$

en tout point où $\alpha(\omega)$ est continue.

On obtient ainsi une relation entre la fonction spectrale énergétique $\alpha(\omega)$ et la transformée de Laplace $F(p)$ d'une fonction $f(t)$ de S^*.

Cette relation est valable pour les fonctions qui coïncident avec des fonctions presque-périodiques pour $t \geq 0$ et permet de retrouver des résultats connus.

Elle est aussi valable pour les fonctions pseudo-aléatoires. $\alpha(\omega)$ est alors continue partout et l'égalité (4) est vérifiée quel que soit ω. Dans le cas où $\alpha(\omega)$ admet une densité $\rho(\omega)$, on a

$$\rho(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0}\lim_{\sigma\to 0}\frac{\sigma}{2\pi\varepsilon}\int_{\omega-\varepsilon}^{\omega+\varepsilon}|\,F(p)\,|^2\,d\tau$$

Si $\rho(\omega) \neq 0$, on voit que $|F(p)|$ tend vers l'infini « en moyenne » comme $1/\sqrt{\sigma}$ lorsque σ tend vers zéro mais on ne peut pas tirer de conclusions sur le comportement de $|F(p)|$ pour une valeur fixée de τ.

D'autre part, la formule (4) permet d'avoir une caractérisation des fonctions pseudo-aléatoires ayant une fonction spectrale énergétique absolument continue :

THÉORÈME. — *Si une fonction bornée $f(t)$ est telle que*

$$\lim_{\sigma \to 0} \frac{\sigma}{\pi} \int_{-\infty}^{\omega} |F(p)|^2 \, d\tau = \alpha^*(\omega),$$

$\alpha^*(\omega)$ *étant une fonction absolument continue de variation totale V positive, alors $f(t)$ est une fonction pseudo-aléatoire.*

En effet (2) peut s'écrire

$$(2') \qquad 2\sigma e^{-\sigma h} G_h(2\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega h} \, d\frac{\sigma}{\pi} \int_{-\infty}^{\omega} |F(p)|^2 \, d\tau.$$

Le théorème sur la convergence des suites de fonctions de répartition [4] permet d'écrire

$$\lim_{\sigma \to 0} 2\sigma e^{-\sigma h} G_h(2\sigma) = \gamma^*(h),$$

$\gamma^*(h)$ étant la transformée de Fourier-Stieltjes de $\alpha^*(\omega)$.

Un théorème taubérien classique [[3], chap. 16, § 1] montre alors que

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} f(t+h) \overline{f(t)} \, dt = \gamma^*(h)$$

qui a bien les propriétés requises $[\gamma^*(0) = V > 0, \ \gamma(\infty) = 0]$.

(1) J. BASS, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.
(2) N. WIENER, *The Fourier Integral and certain of its applications*, New York, Dover Publ., 1933.
(3) G. DOETSCH, *Handbuch der Laplace-Transformation*, I, Birkhaüser-Basel, 1950.
(4) M. LOEVE, *Probability theory*, 2e éd., Van Nostrand-Princeton, 1960.

ESPACES DE RIEMANN. — *Sur les variétés à opérateur de courbure positif.* Note (*) de M. **Marcel Berger**, présentée par M. Jean Leray.

1. *Opérateur de courbure.* — Soit V une variété riemannienne; quel que soit $m \in V$, on désignera par $\langle\ ,\ \rangle$ le produit scalaire dans l'espace tangent V_m à V en m et par R (X, Y) la forme de courbure de V, qui est une forme antisymétrique en X, $Y \in V_m$ à valeur dans les endomorphismes de V_m. Soit $\overset{2}{\Lambda} V_m^*$ l'espace vectoriel des formes extérieures, de degré 2, en m; quel que soit m, la forme de courbure de V détermine canoniquement un endomorphisme χ de $\overset{2}{\Lambda} V_m^*$ défini par

$$\chi(\omega)(X, Y) = \mathrm{Trace}_Z\, \omega(R(X, Y)Z, Z) \qquad (X, Y \in V_m).$$

L'endomorphisme χ de $\overset{2}{\Lambda} V_m^*$ est appelé l'*opérateur de courbure de* V. Il est symétrique pour le produit scalaire canonique de $\overset{2}{\Lambda} V_m^*$, ses valeurs propres sont donc toutes réelles. *La notation* $\lambda \leqq \chi(V) \leqq \Lambda$ *signifiera* : quel que soit $m \in V$, les valeurs propres de χ opérant sur V_m^* sont toutes comprises entre λ et Λ. Si $\lambda > 0$ (resp. $\lambda \geqq 0$), on dira que l'*opérateur de courbure de* V *est strictement positif* (resp. positif ou nul).

2. *Rapport avec la courbure sectionnelle.* — Rappelons que l'ensemble de courbure de V, noté cur (V), est le sous-ensemble de l'ensemble des nombres réels qui est la réunion des

$$\rho(X, Y) = -\frac{\langle R(X, Y)X, Y\rangle}{\|X \wedge X\|^2},$$

où m parcourt V et où X, Y sont linéairement indépendants et parcourent V_m. On écrira $\delta \leqq \mathrm{cur}(V) \leqq \Delta$ pour exprimer que $\mathrm{cur}(V) \subset [\delta, \Delta]$.

Si $\lambda > 0$, alors $\delta > 0$. En effet, un calcul direct montre que si $\{X_i\}$ est une base orthonormée de V_m, la base duale de V_m^* étant notée $\{X_i^*\}$, on a

$$\langle \chi(X_1^* \wedge X_2^*), X_1^* \wedge X_2^* \rangle = 2\rho(X_1, X_2).$$

Plus précisément, ceci montre que

$$\lambda \leqq \chi(V) \leqq \Lambda \quad \text{entraîne} \quad \frac{\lambda}{2} \leqq \mathrm{cur}(V) \leqq \frac{\Lambda}{2}.$$

La réciproque est évidemment fausse; dire que la courbure sectionnelle est positive implique seulement que l'opérateur de courbure χ est positif sur les éléments décomposables de $\overset{2}{\Lambda} V_m^*$. Par exemple, si V est l'espace projectif complexe muni de sa métrique canonique, on aura $1/4 \leqq \mathrm{cur}(V) \leqq 1$ mais $\chi(\omega) = 0$ pour la forme de Kähler ω de V, comme le montre un calcul direct.

Cependant, des majorations obtenues dans [1] (inégalité (7), p. 69) il résulte banalement que $\delta > 2\Delta/5 > 0$ entraîne que χ est positif sur les

éléments de rang quatre de $\overset{2}{\wedge}\, V^*_m$, donc positif sur $\overset{2}{\wedge}\, V^*_m$ si dim V = 4 ou 5.

3. *Résultat.* — Contrairement à la courbure sectionnelle, l'opérateur de courbure ne semble pas jusqu'à présent avoir reçu une interprétation géométrique simple. Il peut être intéressant néammoins d'étudier les variétés riemanniennes V telles que χ (V) > o. Dans (²), il est démontré le :

THÉORÈME 1. [Bochner-Yano, th. 5. 1, p. 83, (²)]. — *Si* $\lambda > \Lambda/2 > 0$, *alors* dim H^p (V, R) = o *quel que soit* $p = 1, \ldots$, dim V — 1.

Le but de cette Note est le :

THÉORÈME 2. — *Si* $\lambda > 0$, *alors* dim H^2 (V, R) = o. *En outre, si* $\lambda \geqq 0$, *toute forme harmonique de degré deux est à dérivée covariante nulle.*

Les notations seront celles de (¹), (p. 67-71). Il suffit de montrer que la quantité F satisfait $F(\xi) > 0$ quelle que soit $\xi \neq 0$ si $\lambda > 0$ et $F(\xi) \geqq 0$ quelle que soit ξ si $\lambda \geqq 0$. D'après (¹), on a

$$F(\xi) = \sum_{s,\, i \neq s, s'} (\rho(s, i) + \rho(s', i))\xi(s, s')^2 - 4\sum_{s<t} R(s, s', t, t')\xi(s, s')\xi(t, t').$$

Écrivons

$$F(\xi) = \sum_{s<t}[(\rho(s, t) + \rho(s', t) + \rho(s, t') + \rho(s', t'))(\xi(s, s')^2 + \xi(t, t')^2) - \ldots$$
$$- 4R(s, s', t, t')\xi(s, s')\xi(t, t')].$$

L'égalité classique $R(s, s', t, t') = R(s, t, s', t') + R(s, t', s', t)$ entraîne

$$F(\xi) = \sum_{s<t}(A_{st} + B_{st} + C_{st} + D_{st})$$

où

$$A_{st} = \rho(s, t)\,\xi(s, s')^2 - 2R(s, t, s', t')\xi(s, s')\xi(t, t') + \rho(s', t')\xi(t, t')^2,$$
$$B_{st} = \rho(s, t)\,\xi(t, t')^2 - 2R(s, t, s', t')\xi(t, t')\xi(s, s') + \rho(s', t')\xi(s, s')^2,$$
$$C_{st} = \rho(s, t')\xi(s, s')^2 - 2R(s, t', s', t)\,\xi(s, s')\xi(t, t') + \rho(s', t)\,\xi(t, t')^2,$$
$$D_{st} = \rho(s, t')\xi(t, t')^2 - 2R(s, t', s', t)\,\xi(t, t')\xi(s, s') + \rho(s', t)\,\xi(s, s')^2.$$

Posons

$$\omega_{s,t,A} = \xi(s, s')(X^*_s \wedge X^*_t) - \xi(t, t')(X^*_{s'} \wedge X^*_{t'}),$$
$$\omega_{s,t,B} = \xi(t, t')(X^*_s \wedge X^*_t) - \xi(s, s')(X^*_{s'} \wedge X^*_{t'}),$$
$$\omega_{s,t,C} = \xi(s, s')(X^*_s \wedge X^*_{t'}) - \xi(t, t')(X^*_{s'} \wedge X^*_t),$$
$$\omega_{s,t,D} = \xi(t, t')(X^*_s \wedge X^*_{t'}) - \xi(s, s')(X^*_{s'} \wedge X^*_t),$$

où $\{X^*_i\}$ désigne la base de V^*_m duale de la base orthonormée $\{X_i\}$ de V_m. On aura

$$A_{st} = \langle \chi(\omega_{s,t,A}),\, \omega_{s,t,A} \rangle,$$
$$B_{st} = \langle \chi(\omega_{s,t,B}),\, \omega_{s,t,B} \rangle,$$
$$C_{st} = \langle \chi(\omega_{s,t,C}),\, \omega_{s,t,C} \rangle,$$
$$D_{st} = \langle \chi(\omega_{s,t,D}),\, \omega_{s,t,D} \rangle,$$

ce qu'il fallait démontrer.

Remarques. — 1° d'après le théorème 2, p. 67, de [1], l'hypothèse $\delta \leq \mathrm{cur}(V) \leq \Delta$ avec $\delta > \Delta/4 > 0$ entraîne la même conclusion que le théorème 2 ci-dessus. Cependant, comme on l'a remarqué dans le n° 2, les hypothèses $\delta > \Delta/4 > 0$ et $\lambda > 0$ sont sans rapports.

2° il serait évidemment important de savoir si le théorème 2 reste valable ou non pour $p > 2$ [et d'élucider la question analogue pour le théorème 2 de [2]].

(*) Séance du 4 décembre 1961.

[1] M. Berger, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 90, 1960, p. 57-71.

[2] S. Bochner et K. Yano, *Ann. of Math. studies*, n° 32, Princeton, 1953.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Comment, dans une série entière, raccorder une condition à l'origine et une condition à l'infini.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

Un problème de Physique mathématique nous a conduit au système d'équations différentielles linéaires ci-dessous :

$$(1)\quad \begin{cases} f''(u)+\frac{u}{2}f'(u)-\frac{1}{2}f(u)=0, & h''(u)+\frac{u}{2}h'(u)-\frac{5}{2}h(u)=-g(u),\\ g''(u)+\frac{u}{2}g'(u)-\frac{3}{2}g(u)=-f(u), & l''(u)+\frac{u}{2}l'(u)-\frac{7}{2}l(u)=-h(u),\\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \end{cases}$$

avec les conditions aux limites :

$$f(\infty)=g(\infty)=h(\infty)=\ldots=0,\qquad f'(0)=-1,\qquad g'(0)=h'(0)=l'(0)=\ldots=0.$$

L'intégration se ramène à des quadratures, mais la complication devient bien vite extrême, aggravée encore par la nécessité d'éliminer une singularité apparente à l'origine. Aussi la seule procédure pratique est-elle de chercher les fonctions f, g, h, ..., sous forme de développements en série entière qui, eux, se forment très facilement.

On trouve aisément pour la fonction $f(u)$ l'expression en termes finis

$$(2)\qquad f(u)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(e^{-\frac{u^2}{4}}-u\int_{\frac{u}{2}}^{\infty}e^{-v^2}\,dv\right),$$

ce qui se développe en

$$(3)\qquad f(u)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[1-\frac{\sqrt{\pi}}{2}u+\frac{1}{2}\frac{u^2}{2!}+\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\frac{u^4}{4!}+\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2}\right)\frac{u^6}{6!}+\ldots\right].$$

On voit apparaître une forme de développement inattendue, composée de puissances paires, avec l'unique puissance impaire u^1. Or, si l'on avait cherché ce développement directement, sans passer par la forme finie, on eût trouvé :

$$(4)\qquad f(u)=a_0+a_1u+\frac{1}{2}a_0\frac{u^2}{2!}+\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)a_0\frac{u^4}{4!}+\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2}\right)a_0\frac{u^6}{6!}+\ldots.$$

En exprimant que $f'(0)$ est égal à -1, nous voyons que a_1 vaut -1. Mais a_0 serait à évaluer en écrivant que $f(+\infty)$ est nul. Or, l'étude que nous avons fait de la cohérence des séries, tant convergentes que divergentes, montre que, tout au moins dans des cas étendus, la valeur pour $u=+\infty$, d'un développement cohérent $\sum_0^{\infty}(-1)^{\nu}A_{\nu}u^{\nu}$, est nulle.

De sorte qu'il suffit ici d'écrire que tous les coefficients, dans $f(u)$, suivent la même loi. Or, le coefficient du terme u^ν (avec ν pair) peut s'écrire

$$(5) \qquad a_\nu = (-1)^\nu \frac{a_0}{\nu!} \frac{\frac{1}{2}!}{\frac{1-\nu}{2}!}.$$

Il faut vérifier qu'une telle expression entraîne l'absence de termes de degré impair pour $\nu > 1$ et la présence, cependant, d'un terme en u^1. Le premier point est assuré parce que la dernière factorielle est alors infinie; et quant au second, on voit que (5) entraîne, pour $\nu = 1$, la valeur $a_1 = -a_0\sqrt{\pi}/2$, de sorte qu'il suffit de prendre $a_0 = 2/\sqrt{\pi}$ pour que a_1 ait la valeur -1 exigée, et l'on retrouve le développement (3), ce qui apporte un contrôle à notre manière d'exprimer la condition à l'infini.

Possédant ainsi le développement de $f(u)$, nous chercherons successivement, selon les mêmes principes, les développements ci-dessous, comportant une dérivée nulle à l'origine et ne contenant qu'un seul terme de degré impair :

$$g(u) = b_0 + b_2u^2 + \frac{u^3}{3!} + b_4u^4 + b_6u^6 + b_8u^8 + b_{10}u^{10} + \ldots,$$

$$h(u) = c_0 + c_2u^2 + c_4u^4 - \frac{u^5}{5!} + c_6u^6 + c_8u^8 + c_{10}u^{10} + \ldots,$$

$$l(u) = d_0 + d_2u^2 + d_4u^4 + d_6u^6 + \frac{u^7}{7!} + d_8u^8 + d_{10}u^{10} + \ldots,$$

. . . .

Les b_ν, c_ν, d_ν, ..., d'indice pair, sont rattachés respectivement à b_0, c_0, d_0, ... par les relations tirées des équations différentielles; pour effectuer leur raccord nécessaire avec les valeurs connues *a priori de* b_3, c_5, d_7, ..., afin d'établir la cohérence qui rendra nulles les valeurs à l'infini des fonctions f, g, h, l, ..., on écrira ces coefficients b_ν, c_ν, d_ν, ... sous une forme qui garde un sens pour les valeurs impaires de ν, en introduisant, dans le dénominateur de leurs expressions, les factorielles de $(3-\nu)/2$, $(5-\nu)/2$, $(7-\nu)/2$, ..., ce qui rend nuls d'eux-mêmes les termes de degré impair supérieur respectivement à 3, 5, 7, ..., et l'on rend nul les termes de degré impair inférieur en faisant figurer dans leur numérateur les facteurs respectifs $(\nu-1)$, $(\nu-1)(\nu-3)$, $(\nu-1)(\nu-3)(\nu-5)$, ... Les développements cherchés sont alors complètement déterminés.

Il est assez curieux que de tels développements, qui paraissent mal équilibrés, puissent être nuls à l'infini : c'est cependant ce que confirment les calculs numériques pour les grandes valeurs de u.

Dans une Note récente ([1]) nous avons, sans donner de détails, utilisé la présente méthode à propos d'équations différentielles non résolubles par quadratures. Le raccord des conditions à l'origine et à l'infini a été possible

en toute rigueur parce qu'on pouvait former l'expression du terme général de la série. On pourrait procéder de même dans le cas d'équations non linéaires (²); mais l'impossibilité habituelle de posséder une telle expression qui soit maniable, oblige alors à laisser au calcul un caractère seulement approché.

(*) Séance du 4 décembre 1961.
(¹) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2481.
(²) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 378.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sommes et différences de valeurs extrêmes indépendantes.* Note (*) de M. **Émile J. Gumbel**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Soient X et Y deux variables aléatoires indépendantes, illimitées dans les deux directions et telles que leurs distributions soient symétriques et du type exponentiel. Alors il existe quatre valeurs extrêmes réduites ([1]), à savoir : x_1, x_n; y_1, y_n.

Supposons, en outre, que le nombre d'observations soit suffisamment grand de sorte qu'on puisse utiliser les distributions asymptotiques des valeurs extrêmes. Le tableau suivant énumère les 18 sommes et différences qui existent entre deux valeurs choisies parmi les quatre valeurs extrêmes réduites. Il s'agit de trouver leurs distributions.

Les 18 sommes et différences entre les valeurs extrêmes d'une et de deux variables et leurs fonctions génératrices sont :

(1).	(2).	(3).
$x_1 + x_n = \mathrm{V}$	$x_n - x_1 = \mathrm{R}$	$x_1 - x_n = -\mathrm{R}$
$x_1 + y_n$	$y_n - x_1$	$x_1 - y_n$
$y_1 + x_n$	$x_n - y_1$	$y_1 - x_n$
$y_1 + y_n$	$y_n - y_1$	$y_1 - y_n$
$x_1 - y_1$		$x_1 + y_1$
$y_1 - x_1$		
$x_n - y_n$	$x_n + y_n$	
$y_n - x_n$		
$\Gamma(1-\vartheta)\,\Gamma(1+\vartheta)$	$\Gamma^2(1-\vartheta)$	$\Gamma^2(1+\vartheta)$

On sait que les fonctions génératrices des plus grandes et des plus petites valeurs réduites du type exponentiel sont respectivement $\Gamma(1-\vartheta)$ et $\Gamma(1+\vartheta)$. Par conséquent, les variables de chaque colonne ont les fonctions génératrices données dans la dernière ligne du tableau. Les 18 sommes et différences tirées des valeurs extrêmes de deux variables indépendantes ne possèdent que trois distributions qui correspondent à la somme et aux différences des valeurs extrêmes d'une seule variable. Ces trois distributions sont : la distribution du milieu V, la distribution de l'étendue R et la distribution de — R. La distribution de V est symétrique et la distribution de — R est symétrique par rapport à celle de R.

La généralisation de ces résultats aux distributions des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs extrêmes d'en haut et d'en bas est très simple. Les fonctions génératrices ([2]) dans ce cas sont respectivement $\Gamma(m-\vartheta)\,m^{-\vartheta}/\Gamma(m)$ et $\Gamma(m+\vartheta)\,m^{\vartheta}/\Gamma(m)$. Il s'ensuit que les huit sommes et différences des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs extrêmes correspondant à la première colonne ont la distribution du milieu d'ordre m [*voir* ([2])], et que les cinq variables correspondant à la deuxième colonne ont la distribution de l'étendue d'ordre m

[*voir* ([1])]. Enfin la distribution des cinq variables correspondant à la troisième colonne s'obtient à partir de la distribution précédente en changeant le signe de la variable. Ainsi, les sommes et différences des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs extrêmes de deux variables symétriques, indépendantes et du type exponentiel sont réduites aux sommes et différences des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs extrêmes d'une seule variable. Le cas $m = 1$ vaut pour les valeurs extrêmes proprement dites. La raison de la réduction du nombre de variables de 18 à seulement 3 est évidente. Dans la dérivation des distributions asymptotiques du milieu et de l'étendue, on fait usage de l'indépendance asymptotique des valeurs extrêmes. Voilà pourquoi il n'importe pas si les valeurs extrêmes utilisées dans les sommes et différences correspondent à une seule ou à deux variables indépendantes.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

([1]) E. J. GUMBEL, *J. Math. pures et appl.*, 32, fasc. 3, 1959, p. 253-265.

([2]) E. J. GUMBEL, *Ann. Math. Stat.*, 15, 1944, p. 414-422.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le module d'Young d'un mélange de p corps.* Note (*) de M. **Aristide Cupcic**, présentée par M. Robert Mazet.

Soit un matériau de volume V_0 rapporté à trois axes trirectangles, soumis à un état de contraintes uniformes, et formé du mélange de p constituants $C_i (i = 1, \ldots, p)$ occupant respectivement les volumes $V_i = c_i V_0$.

Nous supposons que :

a. les constituants sont adhérents séparément et mutuellement;

b. le matériau est statistiquement isotrope;

c. les constituants sont formés de « domaines » élémentaires dont la taille, la forme, etc. résultent d'une distribution aléatoire;

d. les constituants sont isotropes à l'échelle des « domaines » élémentaires.

Soient E_0, ν_0 les modules de Young et de Poisson du matériau, E_i et ν_i ceux du constituant C_i.

Appelons σ, τ, ε, γ_i les contraintes et déformations ponctuelles définies en élasticité, affectées de l'indice i si elles se rapportent au constituant C_i et de l'indice o si elles se rapportent au matériau considéré dans son ensemble.

Appelons n, t, e, g, les contraintes et déformations moyennes dans V_0 avec les mêmes conventions d'indice (soient 12 quantités par constituant) [1]

$$n_{ix} = \frac{\int_{V_i} \sigma_{ix}\, dV_i}{V_i}, \qquad \ldots$$

Nous en déduisons 12 équations : $n_{0x} = \sum c_i n_{ix}$, ..., auxquelles nous adjoignons $6p$ relations

$$\frac{1}{E_i}[n_{ix} - \nu_i(n_{iy} + n_{iz})] = e_{ix}, \qquad \frac{2(1+\nu_i)}{E_i} t_{ixy} = g_{ixy}.$$

Si, en tout point de V_0, nous sommes dans le domaine élastique, la solution est nécessairement linéaire :

$$(1) \qquad n_{ix} = A_i n_{0x} + B_i(n_{0y} + n_{0z}),$$

$$(2) \qquad t_{ixy} = D_i t_{0xy},$$

en particulier, les coefficients A_i et B_i vérifient les équations

$$(3) \qquad \sum c_i A_i = 1,$$

$$(4) \qquad \sum c_i B_i = 0,$$

$$(5) \qquad \sum \frac{c_i}{E_i}(A_i - 2\nu_i B_i) = \frac{1}{E_0},$$

$$(6) \qquad \sum \frac{c_i}{E_i}[A_i - (1-\nu_i) B_i] = \frac{\nu_0}{E_0}.$$

Le calcul de A_i, B_i, D_i est indéterminé pour $p > 2$.

L'énergie totale contenue dans un volume dV_i du constituant C_i est

$$dW_i = \left[\frac{1}{2E_i}\sum \sigma_{ix}^2 - \frac{\nu_i}{E_i}\sum \sigma_{ix}\sigma_{iy} + \frac{1}{2G_i}\sum \tau_{ixy}^2\right] dV_i,$$

d'où l'énergie totale du matériau $W_0 = \sum dW_i$ qui vaut aussi :

$$W_0 = V_0\left[\frac{1}{2E_0}\sum n_{0x}^2 - \frac{\nu_0}{E_0}\sum n_{0x}n_{0y} + \frac{1}{2G_0}\sum t_{0xy}^2\right].$$

Si, en tout point de V_0, nous sommes en phase élastique, les contraintes ponctuelles σ_i, τ_i sont en tout point des fonctions linéaires des contraintes moyennes n_0, t_0 appliquées au matériau, donc des contraintes moyennes n_i, t_i par l'intermédiaire des coefficients A_i, B_i, D_i caractéristiques du mélange.

Plaçons-nous dans le cas non restrictif du matériau soumis seulement à des tractions (n_{0x}, n_{0y}, $n_{0z} \neq 0$ et $t_{0xy} = t_{0yz} = t_{0zx} = 0$) :

$$\sigma_{ix} = a_{ix}n_{ix} + b_{ix}n_{iy} + d_{ix}n_{iz}, \quad \ldots$$

Les définitions

$$\int_{V_i}\sigma_{ix}\,dV_i = V_i n_{ix}, \qquad \int_{V_i}\tau_{ixy}\,dV_i = V_i t_{ixy} = V_i D_i t_{0xy} = 0$$

entraînent

$$\int_{V_i} a_{ix}\,dV_i = V_i, \qquad \int_{V_i} b_{ix}\,dV_i = 0, \qquad \ldots$$

L'hypothèse (c) exprime que la valeur moyenne dans V_i du produit de deux coefficients distincts vaut le produit des valeurs moyennes dans V_i. On a nécessairement

$$\int_{V_i}(a_{ix})^2\,dV_i \geqq V_i, \qquad \int_{V_i}(b_{ix})^2\,dV_i \geqq 0.$$

Par application de la condition (b), nous trouvons (avec $k_i \geqq 1$)

$$(7) \qquad \frac{1}{2E_0}\sum n_{0x}^2 - \frac{\nu_0}{E_0}\sum n_{0x}n_{0y} = \sum\left[\frac{c_i k_i}{2E_i}\sum n_{ix}^2 - \frac{c_i\nu_i}{E_i}\sum n_{ix}n_{iy}\right].$$

A la loi d'égalité des contraintes moyennes des constituants ($n_{0x} = n_{ix}$ ou $A_i = 1$, $B_i = 0$) et à la loi d'égalité des déformations moyennes des constituants ($e_{0x} = e_{ix}$ ou $A_i = A_{id}$, $B_i = B_{id}$) correspondent les valeurs E_c et E_d de E_0 :

$$\frac{1}{E_c} = \sum\frac{c_i}{E_i}, \qquad E_d = \frac{\sum\dfrac{c_i E_i}{1+\nu_i}\sum\dfrac{c_i E_i}{1-2\nu_i}}{\sum\dfrac{c_i E_i}{(1+\nu_i)(1-2\nu_i)}}.$$

Par identification dans (7) des termes en $\sum n_{0x}^2$ [et utilisation de (1)-(6)] :

$$\frac{1}{E_c} - \frac{1}{E_0} = \sum\frac{c_i(k_i-1)}{E_i}(A_i^2 + 2B_i^2) + 2\sum\frac{c_i B_i^2}{E_i}(1-\nu_i-2\nu_i^2)$$
$$+\sum\frac{c_i}{E_i}(A_i - 1 - 2\nu_i B_i)^2,$$

$$\frac{1}{E_0} - \frac{1}{E_d} = \sum \frac{c_i(k_i - 1)}{E_i}(A_i^2 + 2B_i^2) + 2\sum \frac{c_i(B_i - B_{il})^2}{E_i}(1 - \nu_i - 2\nu_i^2)$$
$$+ \sum \frac{c_i}{E_i}[A_i - A_{id} - 2\nu_i(B_i - B_{il})]^2.$$

Soit, avec $k_i \geqq 1$ et $\nu_i < 1/2$: $E_c \leqq E_0 \leqq E_d$.

Conclusions. — Moyennant quatre hypothèses très générales, la valeur du module de Young d'un matériau formé du mélange de p corps est nécessairement non extérieure à l'intervalle de deux valeurs limites E_c, E_d (correspondant à des lois physiques simples) elles-mêmes généralement intérieures à l'intervalle des deux valeurs extrêmes des E_i (dans certains cas toutefois $E_d > E_i$).

On peut montrer que, dans le cas réel, il y a « dispersion » des contraintes ponctuelles (soit $k_i > 1$) et E_0 ne peut prendre aucune des valeurs limites E_c et E_d.

Si l'on impose à W_0 la condition d'être un extrémum, les coefficients A_i, B_i, D_i peuvent être calculés sous la forme $(aE_0 + b\nu_0 + c)/E_0$.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) DANTU, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Publ. n° 57-6.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Équations intrinsèques d'un mouvement fluide permanent.* Note (*) de M. **Ion I. Cristea**, présentée par M. Henri Villat.

1. Le mouvement permanent en trois dimensions d'un fluide idéal, barotrope, est caractérisé par les équations

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{rot}\bar{v}\times\bar{v}=\operatorname{grad}B, \quad B=U-\int\frac{dp}{\rho}-\frac{1}{2}V^2,$$

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{div}\left(\frac{\rho}{\rho_0}\bar{v}\right)=0,$$

$$\text{(3)} \qquad p=p(\rho).$$

L'équation de continuité (2) est satisfaite en admettant pour le vecteur $(\rho/\rho_0)\,\bar{v}$ la forme ([3]) :

$$\text{(4)} \qquad \frac{\rho}{\rho_0}\bar{v}=\lambda(\psi,\chi)\operatorname{grad}\psi\times\operatorname{grad}\chi,$$

Les fonctions ψ, χ et λ sont arbitraires. Elles s'appellent *fonctions de courant.* Les surfaces

$$\text{(5)} \qquad \psi(x_1,x_2,x_3)=\text{Cte}, \qquad \chi(x_1,x_2,x_3)=\text{Cte}, \qquad \lambda[\psi(x_1,x_2,x_3),\chi(x_1,x_2,x_3)]=\text{Cte}.$$

s'appellent *surfaces de courant.*

2. En poursuivant une idée du Professeur V. Vâlcovici, nous allons utiliser un système de coordonnées curvilignes lié aux surfaces (5),

$$\text{(6)} \qquad \varphi(x_1,x_2,x_3)=q', \qquad \psi(x_1,x_2,x_3)=q^2, \qquad \chi(x_1,x_2,x_3)=q^3,$$

φ étant arbitraire.

Soient g_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) les composantes covariantes du tenseur métrique de l'espace. Les composantes contravariantes du vecteur $\bar{v}$ satisfont aux conditions

$$\text{(7)} \qquad \sqrt{g}\frac{\rho}{\rho_0}v^1=\lambda(q^2,q^3), \qquad v^2=v^3=0, \qquad \text{avec} \quad g=\text{dét}(g_{ij}).$$

L'équation vectorielle (1) mène à

$$\text{(8)} \qquad \frac{\partial B}{\partial q^1}=0, \qquad \frac{\partial B}{\partial q^2}=v^1\left(\frac{\partial v_2}{\partial q^1}-\frac{\partial v_1}{\partial q^2}\right), \qquad \frac{\partial B}{\partial q^3}=v^1\left(\frac{\partial v_3}{\partial q^1}-\frac{\partial v_1}{\partial q^3}\right),$$

où v_1, v_2, v_3 désignent les composantes covariantes du vecteur $\bar{v}$. On voit que B est une fonction de q^2, q^3 et, par conséquent, les surfaces

$$\text{(9)} \qquad B=\text{Cte}$$

sont des surfaces de courant. On déduit de (8) qu'elles sont aussi surfaces de tourbillon. Ce sont les *surfaces de Bernoulli-Vâlcovici.*

3. La fonction B peut prendre la forme (4),

$$\frac{\rho}{\rho_0}\bar{v} = \Lambda(B, C)\,\text{grad}\,B \times \text{grad}\,C, \tag{4'}$$

les coordonnées curvilignes q^1, q^2, q^3 dans ce cas étant définies par

$$\Phi(x_1, x_2, x_3) = q^1, \qquad B(x_1, x_2, x_3) = q^2, \qquad C(x_1, x_2, x_3) = q^3. \tag{6'}$$

Les équations (8) deviendront

$$v^1\left(\frac{\partial v_2}{\partial q^1} - \frac{\partial v_1}{\partial q^2}\right) = 1, \qquad \frac{\partial v_3}{\partial q^1} - \frac{\partial v_1}{\partial q^3} = 0. \tag{8'}$$

Il existe une fonction $\Phi^*(q^1, q^2, q^3)$ telle que

$$v_1 = \frac{\partial \Phi^*}{\partial q^1}, \qquad v_3 = \frac{\partial \Phi^*}{\partial q^3}. \tag{10}$$

La famille

$$\Phi^*(q^1, q^2, q^3) = \text{Cte} \tag{11}$$

détermine sur chaque surface (9) une congruence de courbes orthogonales aux lignes de courant de la surface considérée (9). Une propriété analogue a été mise en évidence par le Professeur V. Vâlcovici ([1]), ([2]). Nous avons appelé les surfaces (11) *surfaces potentielles.*

4. Nous prendrons

$$\Phi(x_1, x_2, x_3) = \Phi^*[q^1(x_1, x_2, x_3), q^2(x_1, x_2, x_3), q^3(x_1, x_2, x_3)]$$

pour définir q^1,

$$\Phi^*(q^1, q^2, q^3) \equiv q^1. \tag{11'}$$

Le tenseur fondamental sera caractérisé par

$$g_{13} = g_{31} = 0. \tag{12}$$

On déduira de (10) et (8')

$$v^1 = \frac{1}{g_{11}}, \qquad v_1 = 1, \qquad v_2 = \frac{g_{21}}{g_{11}}, \qquad v_3 = 0, \tag{13}$$

$$\frac{\partial}{\partial q^1}\left(\frac{g_{21}}{g_{11}}\right) = g_{11}. \tag{14}$$

On aura en outre

$$\frac{\rho}{\rho^0}\sqrt{g} = \Lambda(q^2, q^3)\,g_{11}, \qquad U - \int \frac{dp}{\rho} - \frac{1}{2}V^2 = q^2. \tag{15}$$

La solution des équations (1), (2), (3) revient à la détermination des fonctions $x_i = x_i(q^1, q^2, q^3)$ $(i = 1, 2, 3)$, $\rho = \rho(q^1, q^2, q^3)$ et $p = p(q^1, q^2, q^3)$ en utilisant les équations (12), (14) et (15).

5. On fait l'hypothèse rot $\bar{v}.\bar{v} = 0$. Il s'ensuit pour les équations des lignes de tourbillon $q^1 = \text{Cte}$, $q^2 = \text{Cte}$ et pour le tenseur fondamental on aura

$$g_{11} = \frac{\partial f}{\partial q^1}, \qquad g_{12} = g_{21} = f \cdot \frac{\partial f}{\partial q^1}, \qquad \text{avec} \quad f = f(q^1, q^2).$$

D'une manière analogue v^1, v_2 et V ne dépendent pas de q^3. Si U en dépend pas non plus de q^3, alors ρ et p seront également indépendants de q^3. Afin que le mouvement tout entier ne dépende pas de q^3 il est nécessaire que les surfaces imperméables qui limitent le fluide soient des surfaces de Bernoulli-Vâlcovici.

Le développement de cette Note paraîtra ailleurs.

(*) Séance du 4 décembre 1961.
(1) V. Vâlcovici, *Rendiconti dei Lincei*, 21, fasc. 5, 1956.
(2) V. Vâlcovici, *Studii şi cercetări de Mecanică aplicată*, 11, n° 6, 1960.
(3) I. Ion Cristea, *Comunicările Academiei R. P. R.*, 11, n° 12, 1961.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Corrélations spatiales doubles des fluctuations de vitesse dans un tunnel bidimensionnel à parois parallèles.* Note (*) de M[lle] **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Détermination expérimentale de sept composantes du tenseur des corrélations

$$R_{ij}(r_1, r_2, r_3) = \frac{\overline{u_i(x_1, x_2, x_3)\, u_j(x_1+r_1, x_2+r_2, x_3+r_3)}}{\sqrt{\overline{u_i^2}(x_1, x_2, x_3)}\sqrt{\overline{u_j^2}(x_1+r_1, x_2+r_2, x_3+r_3)}}:$$

$R_{11}(r, o, o)$, $R_{11}(o, r, o)$, $R_{11}(o, o, r)$, $R_{22}(o, r, o)$, $R_{22}(o, o, r)$, $R_{33}(o, r, o)$, $R_{33}(o, o, r)$.

Dans le tunnel bidimensionnel précédemment décrit [*cf.* ([1])], nous avons repris les mesures de Laufer [*cf.* ([2])] relatives à $R_{11}(o, r, o)$ et $R_{11}(o, o, r)$ et nous les avons complétées par celles de cinq autres composantes du tenseur des corrélations doubles. Les mesures sont effectuées dans la section $x_1/D = 117{,}8$ à douze ordonnées x_2/D et aux trois nombres de Reynolds : $U_m D/\nu = 57\,500$, $120\,000$ et $235\,000$.

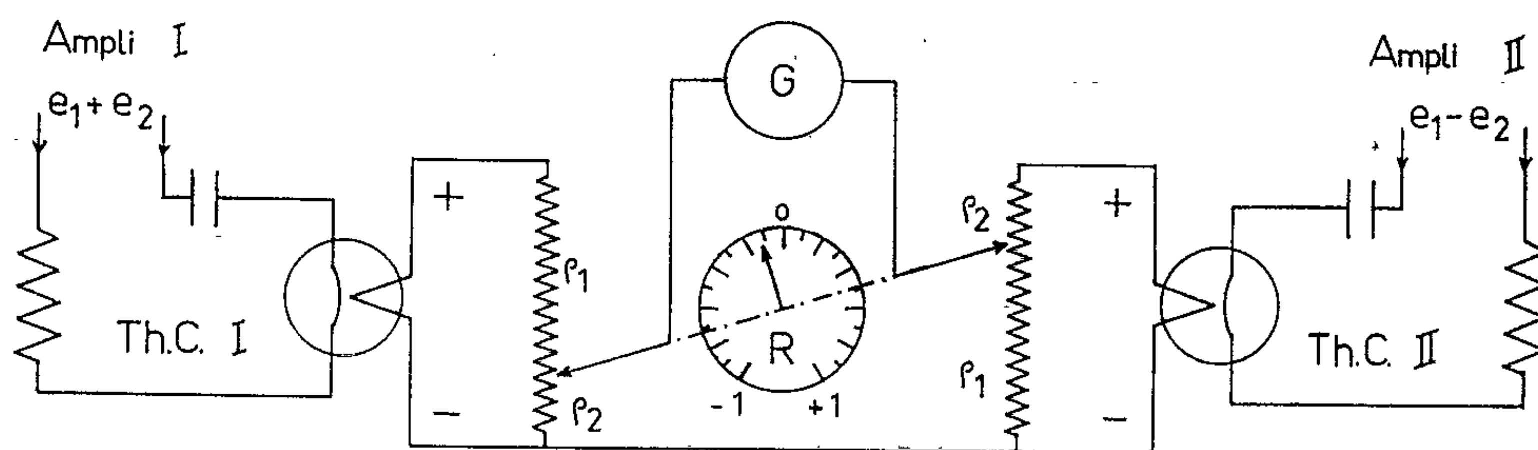


Fig. 1.

Le coefficient de corrélation $R = \overline{e_1 e_2}/\sqrt{\overline{e_1^2}}\sqrt{\overline{e_2^2}}$ entre deux signaux $e_1(t)$ et $e_2(t)$ est déterminé (*fig.* 1) selon la méthode directe proposée dans ([3]); si $\sqrt{\overline{e_1^2}} = \sqrt{\overline{e_2^2}}$ on peut mettre R sous la forme $R = (Q-1)/(Q+1)$ en posant $Q = \overline{(e_1+e_2)^2}/\overline{(e_1-e_2)^2}$; lorsqu'il ne passe aucun courant dans le galvanomètre G, $Q = \rho_1/\rho_2$, $R = 1 - 2[\rho_2/(\rho_1+\rho_2)]$ et l'on peut graduer directement en valeur de R, de -1 à $+1$, le cadran devant lequel se déplace le curseur des deux potentiomètres jumelés. On forme les signaux $e_1 + e_2$ et $e_1 - e_2$ au moyen d'un pont octogonal placé entre les préamplificateurs et les amplificateurs de deux anémomètres à intensité constante [*cf.* ([4])]; on règle les gains des préamplificateurs pour réaliser la condition $\sqrt{\overline{e_1^2}} = \sqrt{\overline{e_2^2}}$; les gains des amplificateurs sont tels que pour un même signal d'entrée les f. é. m. des deux thermocouples sont égales (curseur sur $R = o$).

Pour les corrélations R_{11} on utilise deux fils simples; pour R_{22} et R_{33} deux paires de fils croisés appariés relativement aux coefficients de sensibilité à u_i [*cf.* ([5])]; les mesures, qui sont peu sensibles à une correction d'inertie

thermique ou un appariement imparfaits des fils, seraient entachées d'une erreur absolue de l'ordre de $\pm$ 0,015. Le réglage et la mesure de la distance entre les fils à $r \sim 0$ sont effectués à 0,05 mm près au moyen d'un microscope, avant l'introduction des fils dans le tunnel. Dans les mesures

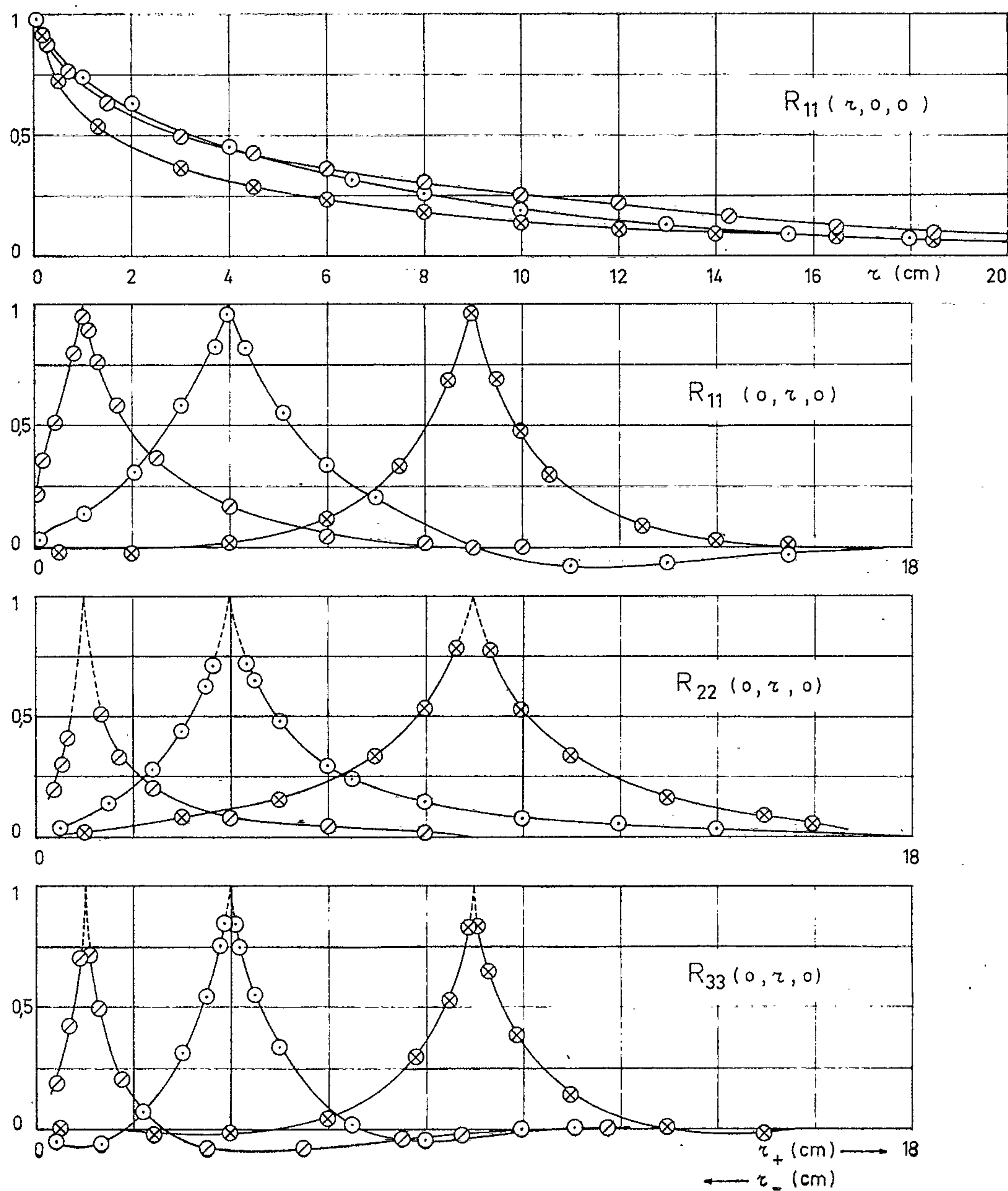


Fig. 2.

de $R_{11}(r, 0, 0)$ on minimise l'effet sur le fil aval du sillage du fil amont et de sa gaine en wollaston en utilisant un fil long (0,8 mm), fin (âme : 1 μ; gaine : 40 μ) et perpendiculaire au fil aval; nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants au moyen de deux fils parallèles décalés transversalement.

Les figures 2 et 3 représentent les courbes de corrélation obtenues à $U_m D/\nu = 120\,000$ et $x_2/D = 1$, 0,44 et 0,11. Pour les courbes R_{ii} (o, r, o) qui sont dissymétriques sauf pour $r \to 0$, on a distingué les déplacements de la sonde mobile vers la paroi (notées r_-) et les déplacements vers le centre du tunnel (notées r_+). Nos résultats différeraient sur certains points des résultats indiqués dans ([2]) : nous obtenons des valeurs négatives

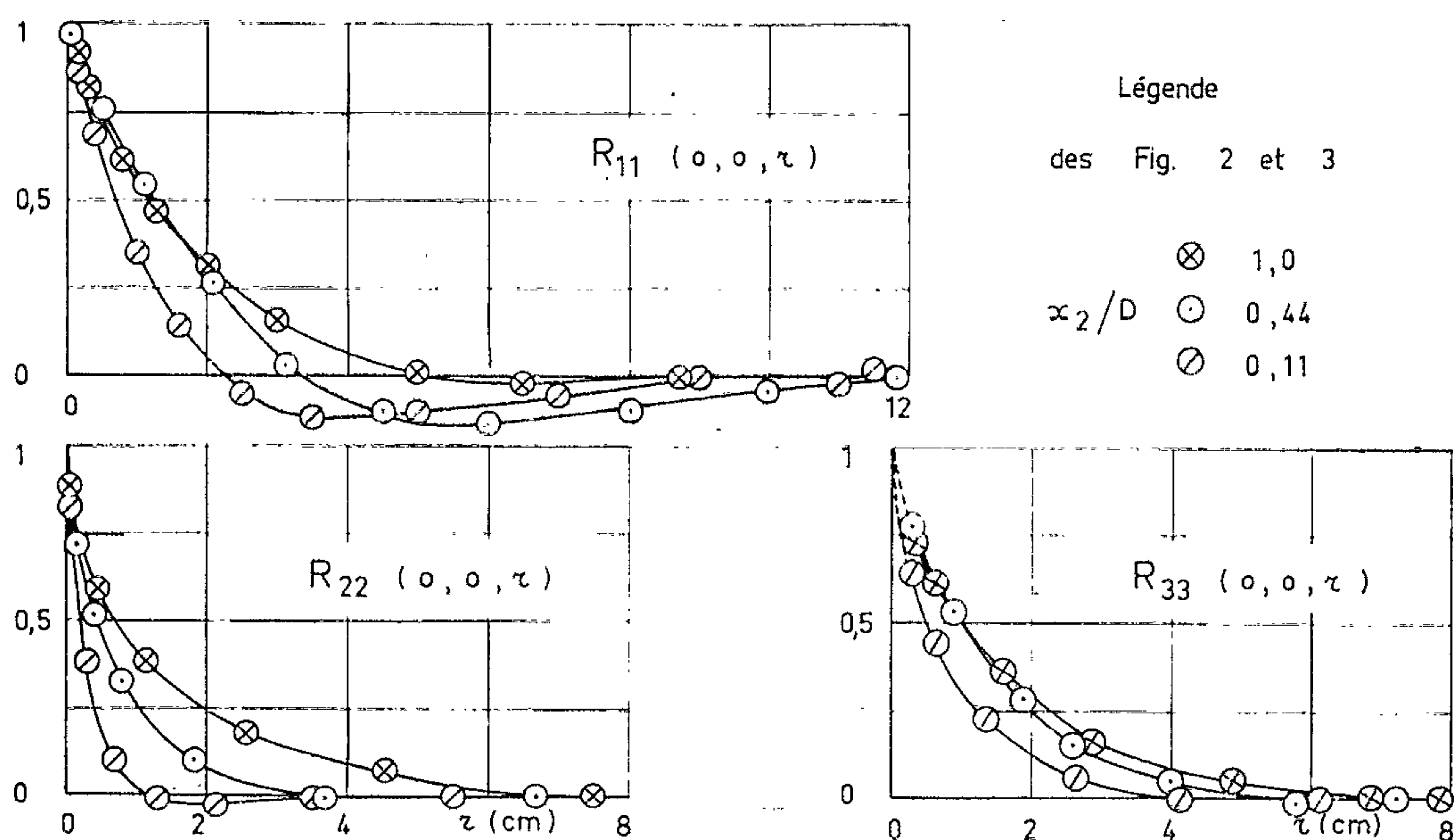


Fig. 3.

de R_{11} (o, o, r) pour r suffisamment grand et nous vérifions, à la précision des mesures, en particulier pour $i = 1$, que pour une valeur donnée de r les valeurs de R_{ii} (o, r, o) sont égales lorsqu'on intervertit la sonde fixe et la sonde mobile [R_{ii} (o, r, o) à x_2/D fixé est égale à R_{ii} (o, r_+, o) à $x'_2/D = x_2/D - r/D$]. Près de la paroi nos résultats seraient comparables à ceux qui sont obtenus dans une couche limite [*cf.* ([6])].

(*) Séance du 4 décembre 1961.

([1]) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2710.
([2]) J. Laufer, *N. A. C. A.*, TR 1053, 1951.
([3]) J. Gaviglio, *Thèse*, Aix-Marseille, 1958.
([4]) L. S. G. Kovasznay, *N. A. C. A.*, TR 1209, 1954.
([5]) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2656.
([6]) H. L. Grant, *J. Fl. Mech.*, 4, 1958, p. 149-190.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Frottement turbulent dans les conduites. Mesure de l'épaisseur de la sous-couche laminaire.* Note de M. **Jean-Paul Hettler**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une Note précédente [1] nous avons exposé le principe d'une méthode expérimentale nouvelle de visualisation de la sous-couche laminaire au voisinage de la paroi d'une conduite lisse en écoulement turbulent.

Dans la présente Note nous exposons le principe et les résultats d'une méthode de mesure de l'épaisseur de cette couche; nous étudions également l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de Reynolds et nous comparons nos résultats expérimentaux avec les théories connues ou avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs ayant employé des méthodes différentes.

1. Considérations préliminaires. — La notion de sous-couche laminaire avait été introduite par les théories de Prandtl et de Karman et une évaluation indirecte semi-empirique avait été faite par Nikuradse [pour les références et les notations *voir* la Note [1]] : l'épaisseur δ de cette couche se déduit de la racine de l'équation transcendante de distribution universelle des vitesses

$$(1) \qquad u^+ = 5,75 \log y^+ + 5,50 = y^+, \qquad \text{avec} \quad u^+ = \frac{u}{u_*} \quad \text{et} \quad y^+ = \frac{u_* y}{\nu},$$

où $5,75 \log y^+ + 5,50 = u_T^+$ représente cette distribution dans la zone turbulente, $y^+ = u_L^+$ en est la représentation dans la zone laminaire.

On trouve en effet comme racine $y = N = 11,6$, d'où l'on déduit

$$(3) \qquad y = \delta = \frac{N}{u_*} = \frac{ND}{R}\sqrt{\frac{8}{\lambda}} \qquad \text{puisque} \quad u_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} = \frac{U^2\lambda}{8}$$

λ étant le coefficient de perte de charge.

D'après ces résultats, l'épaisseur de la sous-couche laminaire est inversement proportionnelle au nombre de Reynolds, toutes choses égales d'ailleurs.

Depuis, plusieurs chercheurs, Rotta [2] notamment et Reichardt [3] se sont intéressés au problème de la sous-couche dont ils donnent d'ailleurs une évaluation de son épaisseur réelle, en s'adressant toutefois à des méthodes indirectes telles que la mesure des vitesses locales par tube de Pitot ou par fil chaud.

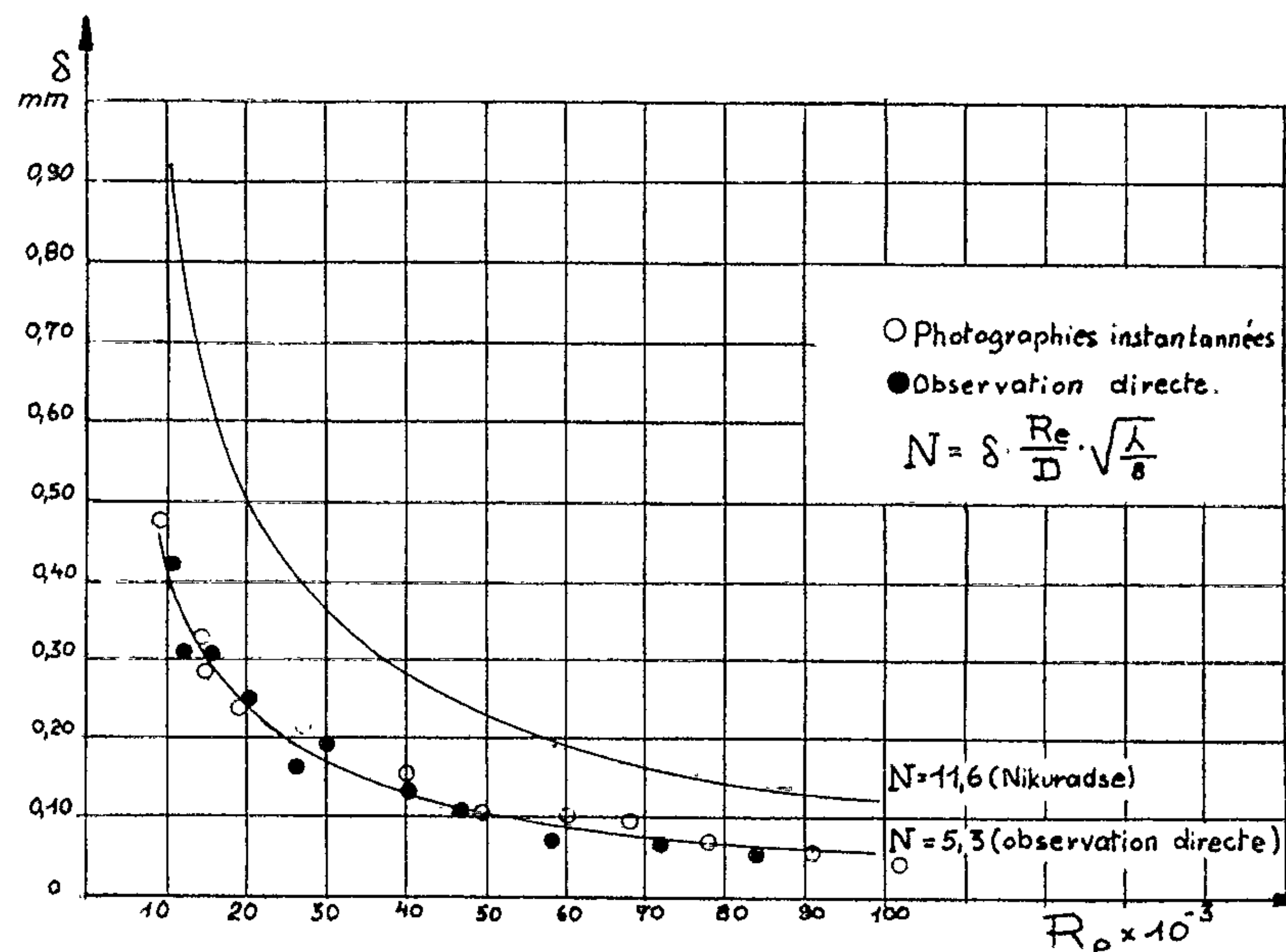
Ces auteurs indiquent, *grosso modo*, que cette épaisseur n'est que la moitié environ de celle prévue par Nikuradse. Ce résultat n'a rien de surprenant puisque le passage de la zone turbulente à la zone laminaire ne saurait s'effectuer sans l'intermédiaire d'une zone de transition.

La véritable mesure absolue de l'épaisseur de la sous-couche laminaire restait donc à faire. Puisque nous avons déjà démontré son existence par

des méthodes optiques, donc directes, il était naturel et immédiat d'entreprendre cette nouvelle étape des recherches.

2. Méthode expérimentale. — Deux méthodes de mesure distinctes ont été exploitées se prêtant à des interprétations complémentaires :

A. *Photographie instantanée* réalisée grâce à un flash électronique [*voir* Note (¹) pour le principe du montage optique]. *Cette façon de procéder rappelle l'étude du champ des vitesses par les variables d'Euler définissant les lignes de courant à un instant donné.* L'analyse des clichés consiste, en s'éloignant de la paroi, à repérer les filets qui tendent à rompre le parallélisme initial en cherchant à s'échapper de la zone strictement laminaire.



Variation de l'épaisseur de la sous-couche laminaire en fonction du nombre de Reynolds.

Le caractère évidemment non permanent de ce phénomène et son évolution très rapide dans le temps et dans l'espace font qu'il y a une assez grande dispersion des résultats. On effectue donc un grand nombre de photographies pour un nombre de Reynolds donné et l'on en déduit la valeur moyenne de δ [voir *fig.*, Note (¹)].

B. *Observation directe et continue* réalisée au microscope muni d'un micromètre oculaire. *Cette autre façon de procéder rappelle, au contraire, l'étude du champ des trajectoires par les variables de Lagrange et conduisant aux lignes d'émission.* L'observation continue de la couche limite permet de repérer une position moyenne de la frontière entre la sous-couche laminaire et la zone d'agitation extérieure. La dispersion des résultats de mesure est évidemment réduite dans cette méthode. Les valeurs ainsi déterminées de l'épaisseur δ sont égales à celles déduites des mesures photographiques de la méthode précédente, aux erreurs d'expérience près.

3. Résultats de mesure. — Les résultats sont à la fois d'ordre qualitatif et quantitatif et concernent respectivement :

A. *Étude qualitative de l'écoulement pariétal.* — On peut distinguer trois zones :

1° *la zone nettement laminaire* de la couche limite secondaire, en contact direct avec la paroi; tous les filets sont parallèles et conservent leur intégrité au cours du temps; l'ensemble forme une couche mince, très cohérente, adhérant à la paroi et possédant un gradient de vitesse très élevé. Le frottement, moléculaire, de ce film est donné par la formule de Newton :

$$\tau_m = \tau_0 = \mu \frac{du}{dy}.$$

2° *la zone nettement turbulente* de la couche limite qu'on peut observer quand on s'éloigne suffisamment de la paroi pour que l'influence de cette dernière disparaisse progressivement; les filets fluides perdent leur intégrité et se diffusent instantanément; des composantes de vitesse d'agitation u' et v', longitudinale et transversale, s'ajoutent à la vitesse locale moyenne u; le gradient de vitesse diminue très rapidement. Le frottement turbulent est donné par la formule de Prandtl :

$$\tau_t = \rho \overline{u'v'} = \rho l^2 \left(\frac{du}{dy}\right)^2;$$

3° *la zone transitoire* faisant l'intermédiaire entre la zone laminaire et la zone turbulente; les filets fluides semblent être arrachés au film laminaire pour donner naissance à des tourbillons; des masses fluides semblent être happées pour engendrer les masses molaires de la turbulence. Le frottement, mixte, dans cette zone d'agitation peut être représenté en première approximation par la relation linéaire

$$\tau = \tau_m + \tau_t.$$

B. *Étude quantitative de l'épaisseur de la sous-couche laminaire.* — Nous avons effectué en tout 326 mesures de δ dans l'intervalle (10 000-100 000) des nombres de Reynolds.

Ces mesures vérifient d'une façon très satisfaisante la loi ([3]) de décroissance de l'épaisseur δ en fonction du nombre de Reynolds, avec une valeur numérique de N toutefois très différente de celle avancée par Nikuradse, à savoir $N = 5,3$ au lieu de 11,6 (voir *fig.*).

4. Conclusion. — Il faudrait maintenant disposer de mesures complémentaires de la vitesse locale, ce qui permettrait d'abord de reconnaître avec plus de clarté les différentes zones que nous avons décelées, et ce qui montrerait ensuite comment un profil de vitesse complet s'enracine dans le film laminaire de la paroi.

([1]) Sackmann-Hettler, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2874.
([2]) Rotta, *Ing. Arch.*, 18, 1950, p. 277-280.
([3]) Reichardt, *Z. A. M. M.*, 31, 1951, p. 208-219.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Interaction d'un fuselage de révolution et d'une aile en flèche et déformable, en vol transsonique.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

La représentation géométrique du potentiel complexe fournit explicitement la solution, fonction uniforme d'une variable kleinéenne.

1. Dans le trièdre trirectangle $Ox_1\,x_2\,x_3$ l'axe Ox_1 est l'axe du fuselage de révolution et Ox_2 est normal au plan de symétrie de l'aéronef.

En vol transsonique et pour des déformations lentes, le potentiel de perturbation est la partie réelle d'une fonction analytique $F(z)$ où $z = x_2 + ix_3$. Cette fonction est déterminée par les conditions aux limites sur les sections normales à Ox_1.

2. En amont de l'attache sur le fuselage du bord de fuite de l'aile, la section est une courbe unique et le problème est classique.

En aval de cette attache, le fuselage est coupé par un cercle et l'aile par deux contours voisins de segments de Ox_2. La solution s'exprime donc *a priori* à l'aide de fonctions abéliennes de genre 2.

3. Pour uniformiser la solution, il faut éliminer les coupures constituées par les deux sections de l'aile, par exemple en les transformant en cercles dans le plan d'une variable ζ, la section du fuselage restant circulaire. La représentation géométrique montre alors facilement que l'extérieur de la section de l'aéronef correspond à tous les domaines du groupe kleinéen dérivant des transformations fondamentales ($\tau_0 > \tau$) :

$$\mathcal{E}_1(\zeta) = \frac{\dfrac{\operatorname{sh}(\tau_0-\tau)}{\operatorname{sh}\tau}\zeta - \dfrac{\operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{sh}\tau}}{\dfrac{\operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{sh}\tau}\zeta - \dfrac{\operatorname{sh}(\tau_0+\tau)}{\operatorname{sh}\tau}}, \qquad \mathcal{E}_2(\zeta) = \frac{-\dfrac{\operatorname{sh}(\tau_0-\tau)}{\operatorname{sh}\tau}\zeta - \dfrac{\operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{sh}\tau}}{\dfrac{\operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{sh}\tau}\zeta + \dfrac{\operatorname{sh}(\tau_0+\tau)}{\operatorname{sh}\tau}}.$$

Si $\mathcal{E}(\zeta)$ est une transformation du groupe, $\mathcal{E}'(\zeta) = 1/\mathcal{E}(1/\zeta)$ appartient également au groupe.

4. La représentation géométrique, illustrant toutes les singularités de $z(\zeta)$ ou d'une fonction de z, définit la représentation conforme. Par exemple, si R est le rayon du fuselage :

$$\ln\left(\frac{z+R}{z-R}\right) = \Pi(\zeta, \infty, 1, -1).$$

où Π est la fonction normale de troisième espèce, attachée au groupe, dont le développement absolument convergent en série de logarithmes permet de calculer z à l'aide d'un produit infini

$$\frac{z+R}{z-R} = H(\zeta) = \prod_{\mathcal{E}} \frac{\zeta - \mathcal{E}(1)}{\zeta - \mathcal{E}(-1)} = \prod_{\mathcal{E}} \frac{\mathcal{E}(\zeta)-1}{\mathcal{E}(\zeta)+1}\,\frac{\mathcal{E}(\infty)+1}{\mathcal{E}(\infty)-1}.$$

5. Il est facile de vérifier *a posteriori* que cette transformation convient. En effet $H(1/\zeta) = -H(\zeta)$ et H est purement imaginaire sur le cercle $|\zeta| = 1$ correspondant à la section $|z| = R$ du fuselage. D'autre part $H[\mathcal{T}_1(1/\zeta)] = H(\zeta) \times$ Cte, où la constante, calculée pour $\zeta = \text{sh}(\tau_0 + \tau/2)/\text{sh}(\tau_0 - \tau/2)$, est 1, et le cercle $\zeta = \mathcal{T}_1^{-1/2}(e^{i\theta})$ correspond à l'une des coupures de l'aile tandis que le cercle symétrique par rapport à $\zeta = 0$ correspond à l'autre coupure. Enfin z est réel pour ζ réel. La correspondance des frontières et des singularités pour $\zeta = \pm 1$ garantit la représentation conforme correcte de l'extérieur de 3 cercles dans le plan de ζ sur l'extérieur de la section de l'aéronef dans le plan z.

6. La linéarisation des équations du problème justifie, comme pour l'aile sans fuselage étudiée ailleurs (Leçons professées au Centre d'Études supérieures de Mécanique, Paris), les traitements séparés des problèmes d'épaisseur de l'aile, de forme de l'aile, de déformation symétrique ou antisymétrique de l'aile, de croissance avec x_1 du rayon R du fuselage, de déformation du fuselage. La seule différence est l'élévation du genre de 1 à 2, avec toutefois une dégénérescence à 1 pour certains des problèmes ci-dessus. En particulier, l'intensité des tourbillons répartis sur la nappe issue du bord de fuite est encore fixée par la variation de circulation.

Il suffira d'étudier à titre d'exemple l'effet d'une fonction de Dirac sur l'une des ailes permettant de calculer, par superposition intégrale, l'effet des vitesses imposées par la forme ou la déformation de l'aile.

7. La source correspondant à la fonction de Dirac se reproduit par les transformations du groupe, et le potentiel complexe est

$$F(\zeta) = A_1 w_1(\zeta) + A_2 w_2(\zeta) + \Pi(\zeta, \infty, \zeta_0 \bar{\zeta}_0),$$

où Π est encore la fonction normale de troisième espèce et ζ_0 l'image du point étudié de l'aile. Les fonctions $w_1(\zeta)$ et $w_2(\zeta)$ sont les deux intégrales abéliennes de première espèce et les constantes A_1, A_2 sont déterminées par la condition de Joukowsky aux deux images du bord de fuite où F_ζ doit s'annuler.

8. Pour les calculs numériques, il y avantage à exprimer les fonctions de troisième espèce à l'aide de fonctions θ-abéliennes, définies par des séries très convergentes, plutôt que de les calculer par les séries de logarithmes.

9. L'exemple précédent montre que l'emploi de fonctions abéliennes liées à un groupe kleinéen peut facilement devenir une pratique courante pour les ingénieurs disposant de machines à calculer modernes.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la résistance de frottement d'obstacles cylindriques de section circulaire immergés dans un courant liquide.* Note (*) de MM. **René Causse**, **Jean Robert** et **Charles Vivés**, transmise par M. Charles Camichel.

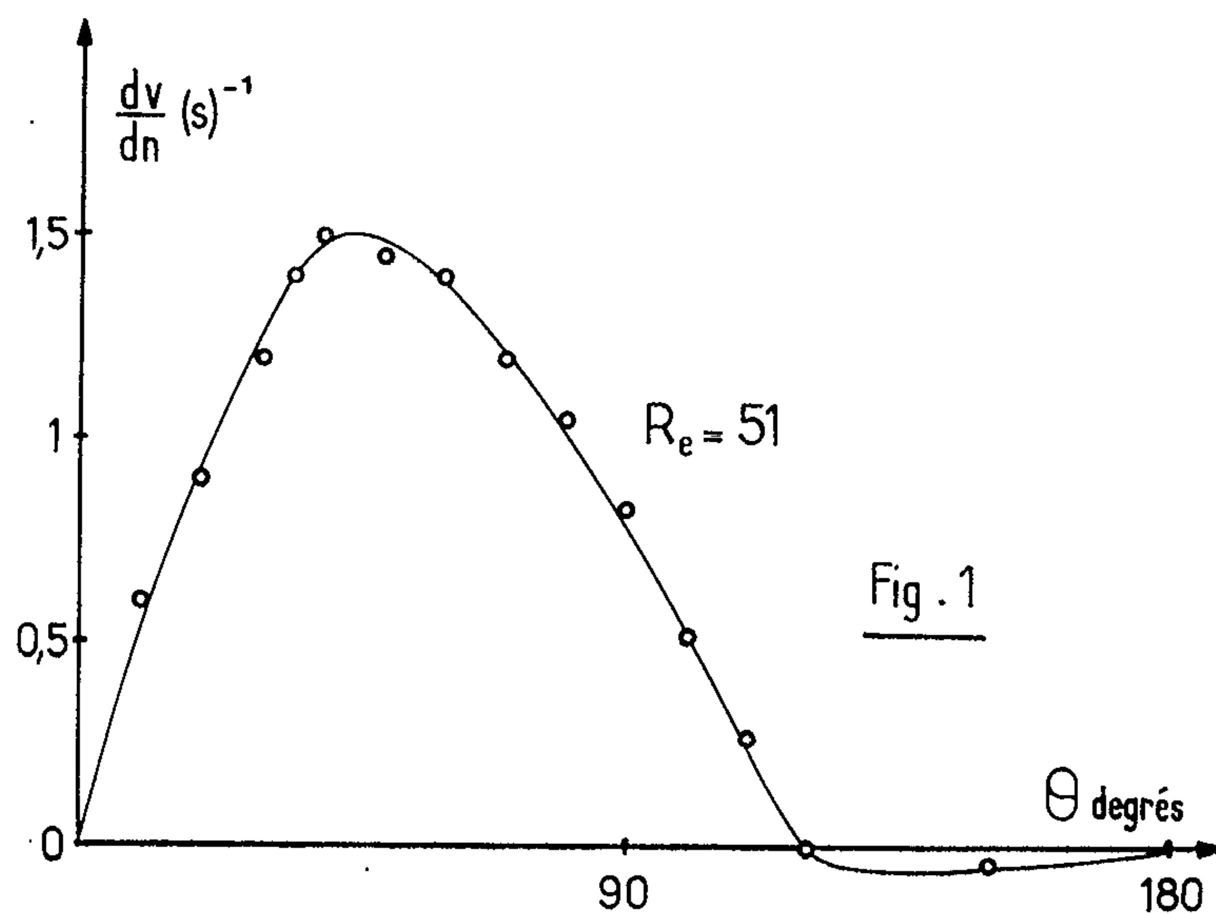
Détermination expérimentale de la résistance de frottement concernant les cylindres circulaires aux faibles nombres de Reynolds, à partir du relevé chronophotographique des vitesses à la paroi. Comparaison numérique avec la résistance totale.

La présente Note se propose de donner quelques résultats expérimentaux concernant la résistance de frottement de cylindres de section circulaire immergés dans l'eau, aux faibles nombres de Reynolds. Cette résistance de frottement est déduite directement du relevé des gradients de vitesse à la paroi de l'obstacle, ces gradients étant eux-mêmes obtenus à partir de la mesure chronophotographique des vitesses au voisinage immédiat de celui-ci.

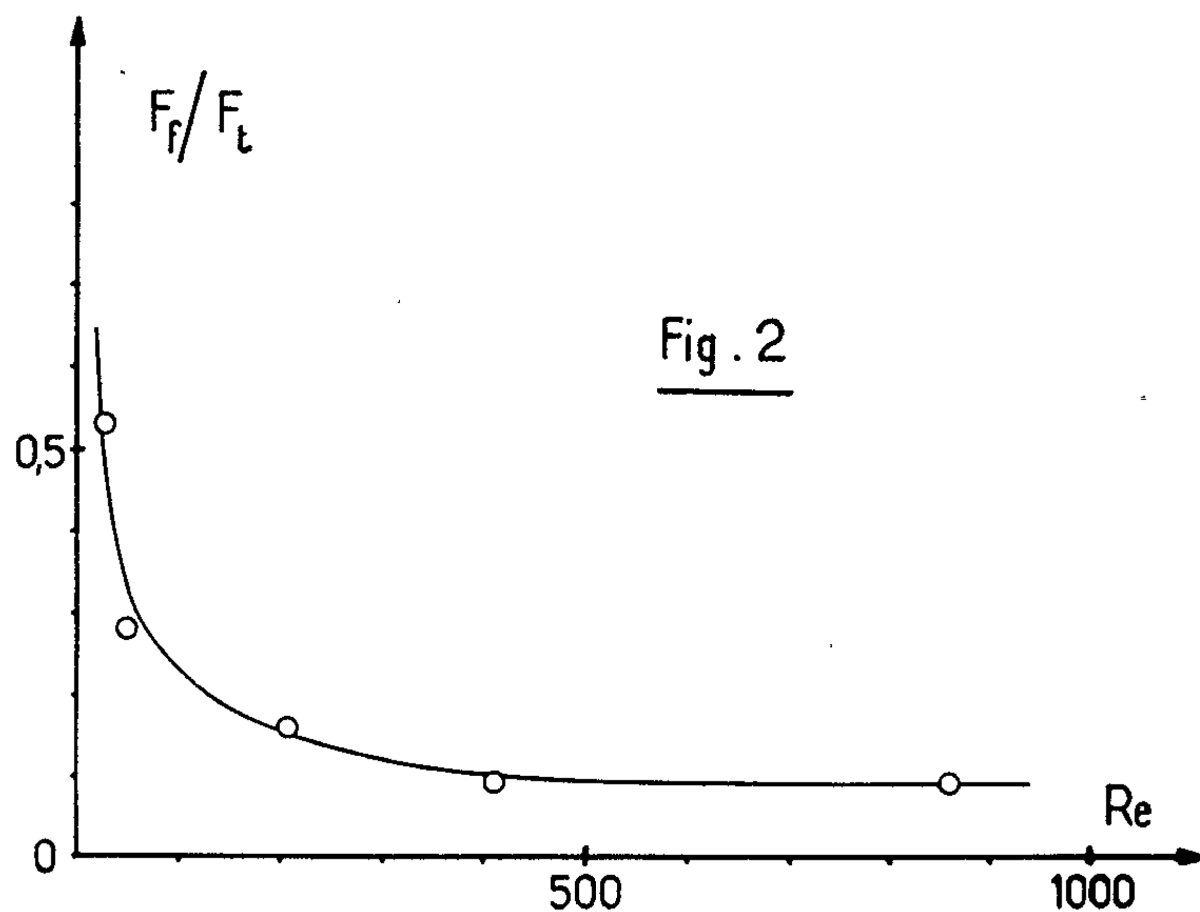
On opère pour cela sur un cylindre circulaire de diamètre égal à 20 ou à 40 mm selon les cas, de hauteur 100 mm, maintenu immobile dans un courant d'eau. Le cylindre est disposé au voisinage de l'entrée d'une conduite de section rectangulaire (100×300 mm^2), précédée d'un pavillon donnant dans la partie centrale de la section étudiée un écoulement en bloc, et alimentée par un bassin de grande surface. On met de la poudre d'aluminium en suspension préalable dans l'eau du bassin, un intervalle d'environ 8 à 10 h étant ménagé entre le début de cette mise en suspension et celui d'une expérience afin que les particules d'aluminium les plus fines soient seules conservées. Dans ces conditions, on peut photographier ces particules à partir de 0,1 mm de la paroi du cylindre. La sélection préalable de la poudre d'aluminium ne permettant de photographier qu'un nombre relativement restreint de trajectoires par cliché, chaque série d'expériences correspondant à un même nombre de Reynolds est systématiquement répétée autant de fois qu'il est jugé nécessaire. Dans ce but, toutes dispositions sont prises pour que le débit soit maintenu inchangé au cours d'une série de mesures (repérage du niveau amont dans le bassin, orifice calibré placé à la sortie de la conduite).

Les clichés sont étudiés par agrandissement et la précision sur l'évaluation des vitesses est de l'ordre de 1 %. Par contre, la détermination des gradients de vitesses à la paroi de l'obstacle, obtenus graphiquement à partir des répartitions de vitesses suivant les normales à cette paroi, paraît comporter une incertitude de l'ordre de 10 %, en moyenne.

L'expérience est effectuée pour chacun des nombres de Reynolds suivants (calculés à partir du diamètre de l'obstacle et de la vitesse du liquide mesurée loin de l'obstacle) : 30, 51, 208, 410 et 860, les premières valeurs correspondant au cylindre de 20 mm, la dernière à celui de 40 mm. Les mesures sont faites sur l'une des deux moitiés du cylindre, à partir de la génératrice d'attaque.



La figure 1 représente, pour le nombre de Reynolds $R_e = 51$ par exemple, la variation du gradient transversal de vitesse à la paroi en fonction de l'azimut θ, compté sur le cylindre à partir de cette génératrice. Au-delà du point de décollement (correspondant ici à environ $\theta = 120^o$) les gradients sont très faibles et leur influence sur le résultat pourrait être pratiquement négligée.



La figure 2 donne, en fonction du nombre de Reynolds, le rapport F_f/F_t de la résistance F_f de frottement, déduite des gradients à la paroi, à la résistance totale F_t, calculée à partir des coefficients classiques de traînée pour les cylindres circulaires. On voit notamment que, pour un nombre de Reynolds égal à 30, le terme de frottement atteint environ la moitié de la résistance totale, mais que, pour le nombre de Reynolds 860, il ne correspond qu'aux 10 % environ de celle-ci.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formation des raies de Fraunhofer en présence d'un champ magnétique.* Note de M. **Raymond Michard**, présentée par M. André Danjon.

Les équations de transfert établies par W. Unno pour décrire la formation d'une raie dans une atmosphère en présence d'un champ magnétique uniforme, sont résolues dans l'approximation de Schuster-Schwarzschild. On compare cette solution à celle obtenue dans l'approximation de Milne-Eddington.

Le système d'équations de transfert qui décrit les variations des paramètres de Stokes en fonction de λ dans la formation d'une raie en présence d'un champ uniforme a été obtenu par W. Unno [1]. La résolution de ce système permet d'obtenir l'intensité émergente pour les trois paramètres indépendants I, Q, V, et par conséquent le profil de la raie pour n'importe quelles conditions d'observation. En toute rigueur l'application de ces équations est nécessaire pour tirer des informations sur le champ magnétique d'une observation, complète ou partielle, du triplet Zeeman.

Les équations de transfert sont les suivantes ;

$$(1)\quad \begin{cases} \cos\theta \dfrac{dI}{dz} = (\varkappa_C + \varkappa_I) I + \varkappa_Q Q + \varkappa_V V - \varkappa_C B - \varkappa_I S, \\ \cos\theta \dfrac{dQ}{dz} = \varkappa_Q I + (\varkappa_C + \varkappa_I) Q - \varkappa_Q S, \\ \cos\theta \dfrac{dV}{dz} = \varkappa_V I + (\varkappa_C + \varkappa_I) V - \varkappa_V S; \end{cases}$$

θ, angle d'émergence; z, hauteur dans l'atmosphère; I, Q, V, paramètres de Stokes; $\varkappa_c$, coefficient d'absorption dans le continuum; S, B, fonctions sources dans la raie et le continuum respectivement.

$$(2)\quad \begin{cases} \varkappa_I = \dfrac{\varkappa_p}{2}\sin^2\psi + \dfrac{\varkappa_l + \varkappa_r}{4}(1 + \cos^2\psi), \\ \varkappa_Q = \left(\dfrac{\varkappa_p}{2} - \dfrac{\varkappa_l + \varkappa_r}{4}\right)\sin^2\psi, \\ \varkappa_V = \dfrac{\varkappa_r - \varkappa_l}{2}\cos\psi; \end{cases}$$

ψ étant l'angle du champ avec la ligne de visée, $\varkappa_p$ le coefficient d'absorption pour l'oscillateur π de la théorie de Lorentz, $\varkappa_l$ et $\varkappa_r$ ceux des oscillateurs $\pm\sigma$ (cas du triplet Zeeman). Ces coefficients d'absorption sont identiques à celui de la raie en l'absence de champ, décalés de $\pm\Delta\lambda$ (H) pour les oscillateurs $\pm\sigma$.

La solution analytique des équations (1), (2) a été donnée par Unno pour l'approximation de Milne-Eddington : $\varkappa_p$, $\varkappa_l$, $\varkappa_r$ indépendants de z; $S \equiv B$; B étant fonction linéaire de la profondeur optique dans le continuum τ_C. La solution obtenue est simple, mais a l'inconvénient de reposer

sur l'hypothèse que le rapport du coefficient d'absorption sélectif au coefficient d'absorption continu est indépendant de la profondeur. Cette approximation est physiquement très incorrecte pour les raies d'atomes neutres dans l'atmosphère solaire.

Une autre approximation classique (Schuster-Schwarzschild) consiste à supposer que tous les atomes absorbants dans la raie sont concentrés en une couche superficielle où $\varkappa_c = 0$; en dessous de cette couche « renversante », $\varkappa_{p,l,r} = 0$. Avec ce modèle d'atmosphère à deux couches, la solution des équations (1) et (2) peut aussi être obtenue sous forme analytique. Nous la donnons ci-dessous en termes de *dépression* du continuum $r_I = (I_0 - I)/I_0$, etc.

Supposant les coefficients d'absorption sélective $\varkappa_{p,l,r}$ indépendants de z dans la couche « renversante » d'épaisseur totale Z, nous introduisons les épaisseurs optiques $\tau_p = \varkappa_p Z$, $\tau_l = \varkappa_l Z$, $\tau_r = \varkappa_r Z$, et les épaisseurs optiques τ_I, τ_Q, τ_V dont la définition est donnée par les équations (2). Posons de plus $\tau_{QV} = \sqrt{\tau_Q^2 + \tau_V^2}$, et $\cos\theta = \mu$. La solution de (1) est alors

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} r_I &= \frac{I_0 - S}{I_0}\left(1 - e^{-\frac{\tau_I}{\mu}}\,\frac{e^{\frac{\tau_{QV}}{\mu}} + e^{-\frac{\tau_{QV}}{\mu}}}{2}\right),\\ r_Q &= \frac{I_0 - S}{I_0}\,\frac{\tau_Q}{\tau_{QV}}\,e^{-\frac{\tau_I}{\mu}}\,\frac{e^{\frac{\tau_{QV}}{\mu}} - e^{-\frac{\tau_{QV}}{\mu}}}{2},\\ r_V &= \frac{\tau_V}{\tau_Q}\,r_Q;\end{aligned}\right.$$

I_0, intensité incidente sous la couche « renversante », est fonction de $\cos\theta$; S est la fonction-source dans la couche « renversante », supposée constante.

Les solutions obtenues dans les deux approximations extrêmes de Milne-Eddington et Schuster-Schwarzschild ont des caractères différents. D'abord la variation centre-bord des profils est profondément modifiée; dans le cas Milne-Eddington, les dépressions r sont de la forme $f_1(\cos\theta)\,f_2(\lambda)$, dans le cas Schuster-Schwarzschild de la forme $f_3(\cos\theta)\,f_4(\cos\theta, \lambda)$. En se bornant au centre du disque ($\cos\theta = 1$) prenons une raie-type, et choisissons les paramètres qui décrivent cette raie de manière à ce qu'elle ait pratiquement le même profil *en l'absence de champ* dans les deux approximations : le calcul par les formules de Unno et la formule (3) montre que cette identité des deux représentations ne se conserve pas en présence d'un champ magnétique (sauf si ce champ est longitudinal).

La détermination des paramètres de grandeur et de direction du champ à partir de mesures des profils en lumière polarisée dépend de manière sensible du modèle utilisé pour décrire le transfert dans la raie.

(1) WASABURO UNNO, *Publ. Astr. Soc. Japan*, 8, 1956, p. 108.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

RADIOASTRONOMIE. — *Dimensions du Soleil calme sur* 169 MHz. Note de

Mlle **Yvette Avignon** et Mme **Anne-Marie le Squeren-Malinge**, présentée par M. André Danjon.

La couronne solaire a été observée par son rayonnement thermique sur 169 MHz. En 1961, elle a présenté une ellipticité de l'ordre de 0,8. Sa dimension équatoriale est restée constante pendant la période de maximum d'activité; elle a diminué de 15 % entre août 1960 et octobre 1961.

Le rayonnement du Soleil calme sur 169 MHz est dû à l'émission thermique de la couronne. Le grand interféromètre à réseaux de Nançay nous a permis d'une part, de mesurer les dimensions de la zone émissive, d'où l'on peut déduire l'ellipticité de la couronne, et d'autre part de mettre en évidence une variation de ces dimensions avec le cycle d'activité solaire.

Dimensions et ellipticité de la couronne. — La mesure des dimensions équatoriales a été faite à l'aide du réseau Est-Ouest qui donne la distribution de brillance sur le Soleil, intégrée dans le sens Nord-Sud et avec un pouvoir séparateur de 3,8 m d'arc dans le sens Est-Ouest. La figure 1 donne l'aspect des enregistrements obtenus. Ces enregistrements diffèrent légèrement d'un jour à l'autre par suite de la présence de centres d'émission thermique reliés à l'activité solaire. Ces centres sont surtout visibles au voisinage du méridien central et affectent peu nos résultats.

La branche Nord-Sud ([1]) de l'interféromètre nous a permis d'autre part de faire les mêmes mesures pour les dimensions polaires du Soleil. Le pouvoir de résolution varie dans ce cas de 8 à 20 m d'arc suivant la hauteur de culmination du Soleil.

Pour définir les dimensions du Soleil à partir de ces enregistrements nous avons considéré deux quantités :

— La distance angulaire AB des deux points pour lesquels la puissance enregistrée est moitié de la puissance moyenne enregistrée dans la direction du centre.

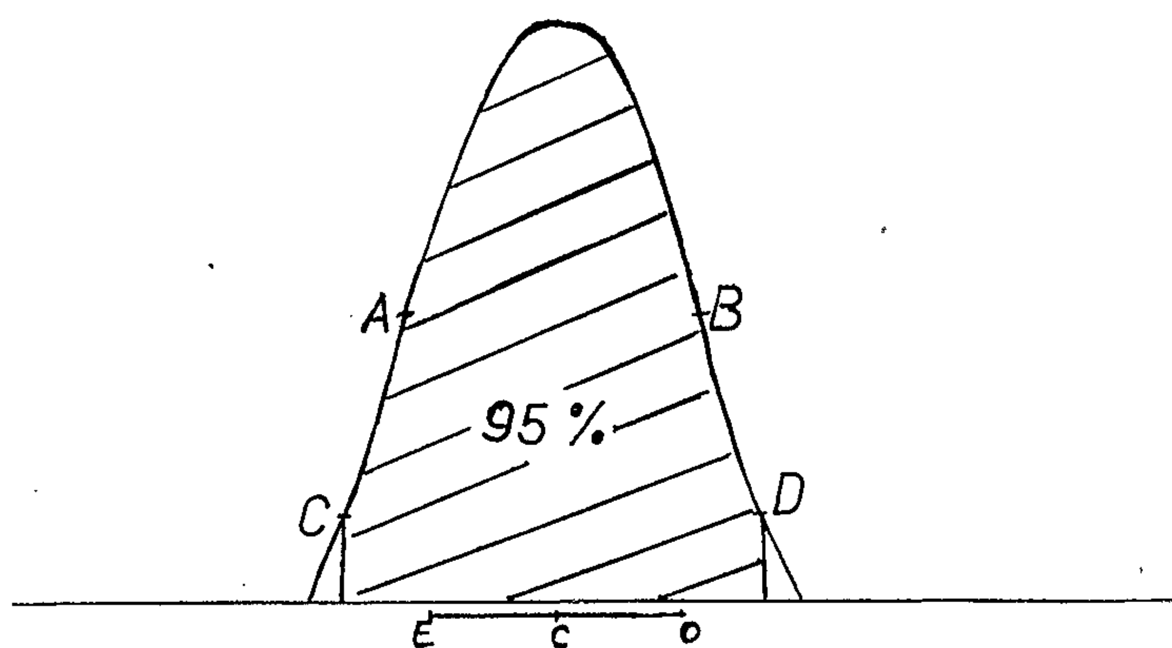


Fig. 1.

— La distance angulaire CD des deux points entre lesquels sont compris 95 % du flux total reçu; dans ce cas, la valeur insuffisante du pouvoir séparateur affecte certainement nos mesures. Nous avons corrigé cet effet, en retranchant des valeurs mesurées la largeur du lobe du réseau entre points à demi-puissance. Cette correction est justifiée par le fait qu'on obtient alors une valeur corrigée constante pour différentes valeurs du pouvoir séparateur.

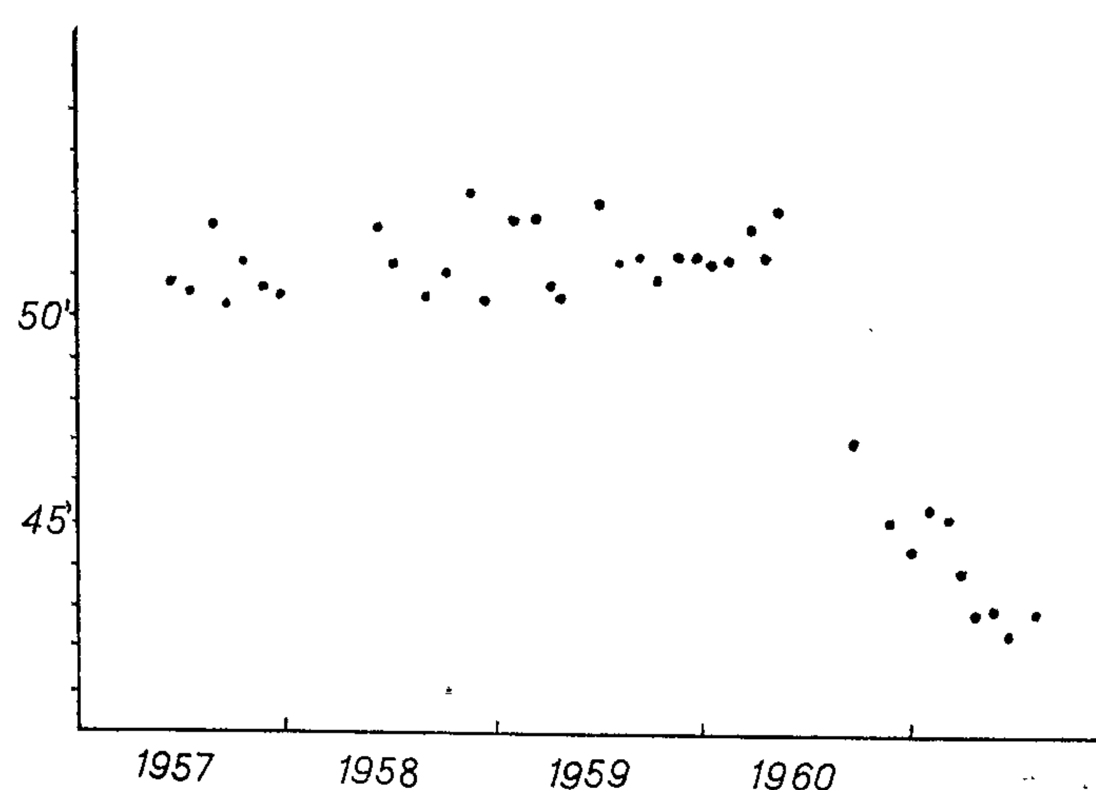


Fig. 2.

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus pour la période du 1er juin 1960 au 1er octobre 1960, et portant sur 60 soleils calmes. Nous y avons aussi porté la précision estimée ainsi que les valeurs des ellipticités correspondantes.

	Demi-puissance A. B.	95 % C. D.
E-W	37' ± 2'	44,5 ± 2'
N-S	30' ± 2'	32' ± 3'
Ellipticité	0,8	0,7

Ces valeurs concordent avec les mesures interférométriques faites par Conway et O'Brien (²) qui ont trouvé une valeur de l'ellipticité du Soleil sur 214 MHz égale à 0,8 pour 1953-1954.

Variation des dimensions équatoriales. — Bien que les observations ne couvrent pas encore un cycle complet d'activité solaire, nous avons pu mettre en évidence une variation des dimensions équatoriales du Soleil en fonction de cette activité. Sur la figure 2 sont portées les moyennes mensuelles de l'écart angulaire des deux points pour lesquels le flux reçu est égal au tiers du flux reçu dans la direction du centre du Soleil. Cette quantité a l'avantage, sur les deux utilisées précédemment, d'être beaucoup moins sensible aux effets des lobes secondaires (comme CD) ou à la présence de centres localisés d'émission thermique (comme AB). La dispersion des valeurs obtenues est alors plus faible.

La figure 2 (où la correction de parallaxe a été faite) montre que la dimension équatoriale du Soleil calme sur 169 MHz est restée constante à ± 5 % près entre mai 1957 et décembre 1959, période du maximum de l'activité solaire, puis s'est mise à décroître. Entre août 1960 et octobre 1961 cette décroissance a été de l'ordre de 15 %.

On peut noter que ces observations sont en accord avec les mesures effectuées à la fin du cycle précédent par O'Brien (3) qui a mis en évidence une diminution de la dimension équatoriale du Soleil de l'ordre de 20 % entre octobre 1951 et mai 1952.

Nous n'avons constaté aucune diminution des dimensions polaires du Soleil sur 169 MHz. Mais la précision de nos mesures ne nous permet pas de voir une variation inférieure à 6 m d'arc.

Nous avons essayé enfin de mettre en évidence une variation du flux total émis par le Soleil sur 169 MHz en planimétrant la surface de l'enregistrement. Nous n'avons trouvé aucune variation, mais la dispersion des mesures d'un jour à l'autre est trop grande pour qu'un effet de l'ordre de 10 % puisse être mis en évidence. Cette dispersion provient de la présence près du méridien central de centres d'émission thermique d'intensité variable.

(1) E. Blum, *Ann. Astrophys.*, 24, 1961, p. 359.
(2) R. G. Conway et P. A. O'Brien, *M. N. R. A. S.*, 116, 1956, p. 386.
(3) P. A. O'Brien, *The Observatory*, 73, 1953, p. 106.

(*Observatoire de Paris-Meudon, Station de Nançay.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Crochets de Poisson dans le cas d'un champ au lagrangien linéaire.* Note (*) de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre d'une hypersurface du genre espace, on donne du crochet de Poisson une définition basée sur la théorie des transformations infinitésimales. Elle s'applique au champ de gravitation.

1. Considérons un champ $y_A(x^\mu)$ (A, B, C = 1, ..., N; $x^4 = t$, x^j coordonnées d'espace, $\partial_\mu y_A = y_{A\mu}$) soumis à des équations qui se déduisent d'une densité d'action $\mathcal{L}$ linéaire par rapport aux « vitesses » $\dot{y}_A$ ($\dot{y}_A = y_{A4}$), c'est-à-dire

$$\mathcal{L} = f^A y_{A4} + f,$$

où f^A et f sont des fonctions données des y_B, y_{Cj}, x^μ.

Les moments de Lagrange

$$\Pi^A = f^A(y_B, y_{Cj}, x^\mu) \tag{1}$$

ainsi que leurs dérivées s'éliminent partout grâce aux identités (1) qui sont les liaisons de la théorie.

A condition que f^A ne dépende pas des y_{Cj} ni du temps explicite, en posant

$$\mathcal{H} = -f, \qquad \varepsilon^{AB} = \frac{\partial f^B}{\partial y_A} - \frac{\partial f^A}{\partial y_B},$$

on peut mettre les équations du champ sous la forme hamiltonienne

$$\varepsilon^{AB} \dot{y}_B = \partial^A \mathcal{H} \qquad (\partial^A, \text{ symbole de la dérivée variationnelle}). \tag{2}$$

Soit N — S le rang de la matrice ε^{AB}. Prenons un système libre de S vecteurs propres $V_B^{(s)}$ ($s = 1, \ldots, S$) correspondant à la valeur propre 0. Soit ε_{AB} une quasi-inverse de ε^{AB} :

$$\begin{cases} \varepsilon^{AB}\varepsilon_{BC}\varepsilon^{CD} = \varepsilon^{AD}, \\ \varepsilon_{AB}\varepsilon^{BC}\varepsilon_{CD} = \varepsilon_{AD}, \end{cases}$$

$$\varepsilon_{AB}\varepsilon^{BC} = \delta_A{}^C - U^C_{(s)} V_A^{(s)}. \tag{3}$$

Considérant une variable dynamique $\mathcal{A}(y_A, y_B, y_{Cjk}, \ldots, x)$ nous appellerons transformation engendrée par $\mathcal{A}$ tout accroissement δy_A tel que

$$\varepsilon^{AB}\delta y_B = \lambda\, \partial^A \mathcal{A} \qquad (\lambda, \text{ paramètre infinitésimal}). \tag{4}$$

Ces transformations existent si, et seulement si [1],

$$V_B^{(s)} \partial^B \mathcal{A} = 0 \tag{5}$$

et sont définies à une combinaison linéaire près des $V_B^{(s)}$:

(6) $$\delta y_B = \lambda \varepsilon_{BA} \partial^A \mathcal{A} + a_{(s)} V_B^{(s)}.$$

Quand (5) est vérifiée nous dirons que $\mathcal{A}$ est une variable dynamique propre. Étant données deux variables dynamiques propres $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{A}_2$ nous définirons le crochet de Poisson des grandeurs intégrales correspondantes A_1 et A_2 par l'expression

(7) $$\{ A_1, A_2 \} \equiv \int \{ \mathcal{A}_1, \mathcal{A}'_2 \} d^3x\, d^3x' = \int \varepsilon_{AC} \Delta^C{}_{B'} \partial^A \mathcal{A}_1 \partial^{B'} \mathcal{A}'_2\, d^3x\, d^3x'$$

prise sur l'hypersurface $(\Sigma) \equiv (x^4 = \mathrm{Cte})$, où d^3x est mis pour $dx \wedge dy \wedge dz$ tandis que

$$\Delta^C{}_{B'(x,x')} = \tau^C{}_{B'} \delta_{(x,x')} \qquad [\delta, \text{ densité de Dirac pour } (\Sigma)]$$

ne dépend pas du choix de τ, pourvu que $\tau^C{}_{B'}$ se réduise à $\delta^C{}_B$ quand $x' = x$.

Puisque $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{A}_2$ vérifient (5) elles engendrent respectivement des transformations δ_1 et δ_2 et l'on peut voir aisément que

(8) $$\lambda \int \{ \mathcal{A}_1\, \mathcal{A}'_2 \} d^3x' = -\partial^A \mathcal{A}_2\, \delta_1 y_A = \partial^A \mathcal{A}_1\, \delta_2 y_A \quad (^1).$$

Cette remarque justifie (1) la définition (7).

Comme les quasi-inverses ε_{AB} ne diffèrent entre elles que par un terme de la forme

$$a_{A(s)} V_B^{(s)} + b_{B(s)} V_A^{(s)} \quad (^2),$$

la nature intrinsèque (2) du crochet (7) est assurée par (5).

2. Nous supposerons dorénavant que ε^{AB} ne dépend pas des variables de champ.

Alors les N combinaisons

$$\bar{y}^A = \varepsilon^{AB} y_B$$

dont N — S sont indépendantes, sont des variables dynamiques propres et l'on a

$$\{ \bar{y}^A, \bar{y}^{B'} \} = -\varepsilon^{AC} \Delta^{B'}{}_C.$$

D'autre part, les équations (2) peuvent s'écrire

$$\dot{\bar{y}}^A = \{ \bar{y}^A, H \}$$

et $\mathcal{H}$ vérifie (5), quand les équations (2) sont satisfaites.

3. En théorie d'Einstein-Schrödinger, $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ et $\Gamma_\beta{}^\alpha{}_\gamma$ étant des variables indépendantes dans le lagrangien $\mathcal{G}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}(\Gamma)$ on trouve que les composantes non nulles de ε^{AB} sont

$$\varepsilon_{\mu\nu}{}^\beta{}_\alpha{}^\gamma = -\varepsilon^\beta{}_\alpha{}^\gamma{}_{\mu\nu} = \delta_\mu{}^\beta (\delta_\nu{}^\gamma \delta_\alpha{}^4 - \delta_\nu{}^4 \delta_\alpha{}^\gamma),$$

d'où les variables dynamiques propres

$$\bar{\mathcal{G}}_{\mu\nu} = \Gamma_\mu{}^4{}_\nu - \delta_\nu{}^4 \Gamma_\mu{}^\alpha{}_\alpha, \qquad \bar{\Gamma}^\beta{}_\alpha{}^\gamma = \delta_\alpha{}^\gamma \mathcal{G}^{\beta 4} - \delta^{\alpha 4} \mathcal{G}^{\beta\gamma}$$

et les crochets dans (Σ)

$$\{\overline{\mathcal{G}}_{\mu\nu}, \overline{\mathcal{G}}_{\rho'\sigma'}\} = 0, \qquad \{\overline{\Gamma}^{\beta}{}_{\alpha}{}^{\gamma}, \overline{\Gamma}^{\nu'}{}_{\mu'}{}^{\rho'}\} = 0,$$
$$\{\overline{\Gamma}^{\beta}{}_{\alpha}{}^{\gamma}, \overline{\mathcal{G}}_{\mu'\nu'}\} = -\varepsilon^{\beta}{}_{\alpha}{}^{\gamma}{}_{\rho\sigma}\,\Delta_{\mu'\nu'}{}^{\rho\sigma}.$$

Leurs seconds membres (3) sont indépendants des variables de champ.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) En Mécanique ponctuelle avec un lagrangien non linéaire P.-G. Bergmann et I. Goldberg ont fait état d'une relation analogue à (8) (P. G. BERGMANN et I. GOLDBERG, *Phys. Rev.*, 98, n° 2, avril 1955).

(2) Un raisonnement de ce type est employé par Bergmann et Goldberg qui rencontrent aussi une restriction analogue à (5).

(3) Les densités bitensorielles Δ sont analogues aux bitenseurs de Dirac introduits par Lichnerowicz mais en diffèrent par l' « absence du facteur $1/\sqrt{|\gamma|}$, γ étant la métrique définie sur (Σ).

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Interprétation physique de l'équation générale et du temps de relaxation de vibration d'un gaz diatomique.* Note (*) de M[me] **Madeleine Huetz-Aubert**, MM. **Dang Ngoc Minh** et **Jacques Huetz**, présentée par M. René Thiry.

Dans deux Notes antérieures (1), nous avons proposé une expression pour le temps de relaxation τ et introduit un terme supplémentaire A dans l'équation classique de relaxation.

1. Le temps de relaxation τ de vibration pouvait se mettre sous la forme :

$$\tau = \frac{\sum_{j=0}^{j=l} j\,K^{j-1}}{k_{10}\sum_{j=0}^{j=l} K^j} = \frac{P}{2\tau_c k_{01} k_{10}}. \tag{1}$$

En se référant uniquement au gaz en équilibre, les probabilités d'excitation P_{ex} et de désexcitation $P_{désex}$ sont égales à P/2, P étant, rappelons-le, la probabilité d'une transition $h\nu$ quelconque lors d'un choc; τ peut alors s'écrire sous l'une ou l'autre des formes symétriques :

$$\tau = \frac{1}{k_{10}}\frac{P_{ex}}{\tau_c k_{01}} = \frac{1}{k_{01}}\frac{P_{désex}}{\tau_c k_{10}}. \tag{2}$$

En se limitant à la première expression, $1/k_{10}$ est la durée de vie moyenne d'une molécule dans l'état 1 si on limite les échanges à ceux entre les niveaux 0 et 1, $\tau_c k_{01}$ est la probabilité d'excitation d'une molécule de l'état 0 lors d'un choc. Quant à P_{ex}, c'est la somme de 0 à $l-1$ des probabilités de passage d'un état i à l'état j $(j = i + 1)$; chaque terme est lui-même le produit de deux probabilités indépendantes : celle du transfert $i \to j$ lors d'un choc, celle de trouver une molécule i. Une première approximation, valable pour des températures faibles devant la valeur de la température caractéristique, consiste à prévoir deux niveaux 0 et 1 :

en assimilant n_0 à N de telle sorte que $n_0/N \neq 1$:

$$P_{ex} = \tau_c k_{01} \qquad \text{et} \qquad \tau = \frac{1}{k_{10}};$$

en conservant égale à n_0/N la probabilité de trouver une molécule à l'état zéro :

$$P_{ex} = \frac{n_0}{N} P_{0 \to 1} \qquad \text{et} \qquad \tau = \frac{1}{k_{10}}\frac{n_0}{N} = \frac{1}{k_{10}+k_{01}}.$$

Avec trois états 0, 1, 2 :

$$P_{ex} = \left(\frac{n_0}{N}k_{01} + \frac{n_1}{N}k_{12}\right)\tau_c = \left(\frac{n_0}{N} + \frac{2n_1}{N}\right)k_{01}\tau_c,$$

en portant dans (2)

$$\tau = \frac{1}{k_{10}}\left(\frac{n_0}{N} + \frac{2n_1}{N}\right) = \frac{1}{k_{10}}\,\frac{1+2K}{1+K+K^2}$$

et ainsi de suite pour 4, 5, ..., l états. On reconnaît les expressions proposées en (5 *bis*) dans la première Note.

Le temps de relaxation τ apparaît donc ainsi comme le produit de la durée de vie moyenne de l'état 1 par la probabilité d'excitation P_{ex} divisée par $\tau_r k_{01}$; seule P_{ex} est variable avec l. Le calcul numérique donne pour les approximations successives de τ avec $K = 0{,}1$:

$l=0,\quad \tau=1;\qquad l=1,\quad \tau=0{,}909;\qquad l=2,\quad \tau=1{,}091;$
$l=3,\quad \tau=1{,}107;\qquad l=4,\quad \tau=1{,}110;\qquad l=5,\quad \tau=1{,}1110;$
$l\to\infty,\quad \tau\to 1{,}1111\ldots.$

2. La quantité :

$$A = (l+1)\,h\nu\,\frac{\sum_{j=0}^{j=l} j\,(K^l n_j - K^j n_l)}{\sum_{j=0}^{j=l} K^j}$$

apparaît dans l'équation générale de la relaxation.

Elle peut également s'écrire :

$$A = \frac{(l+1)\,h\nu\,K^l}{\sum_{j=0}^{j=l} K^j}\left[\sum_{j=0}^{j=l} j n_j - \frac{n_l}{K^l}\sum_{j=0}^{j=l} j k_j\right].$$

Or,

$$h\nu\sum_{j=0}^{j=l} j n_j = E_s - \frac{1}{2}N h\nu,$$

en désignant par E_s l'énergie de vibration instantanée; en utilisant les relations entre K^j et n_j^0, il vient par ailleurs :

$$h\nu\frac{n_l}{K^l}\sum_{=0}^{j=l} j K^j = \frac{h\nu n_l}{K^l}\,\frac{\sum_{j=0}^{j=l} j n_j^0}{N}\sum_{0}^{l} K^j = \frac{h\nu n_l}{n_l^0}\sum_{j=0}^{j=l} j n_j^0 = \frac{n_l}{n_l^0}\left[E_s(0) - \frac{1}{2}N h\nu\right].$$

L'expression finale de A est alors :

$$A = \frac{(l+1)\,K^l}{\sum_{j=0}^{j=l} K^l}\left[\left(E_s - \frac{1}{2}N h\nu\right) - \frac{n_l}{n_l^0}\left(E_s(0) - \frac{1}{2}N h\nu\right)\right].$$

On voit qu'intervient le rapport n_l/n_l^0 de la population actuelle du dernier état considéré à la population fictive sur ce même niveau d'un gaz en équilibre à la température de translation actuelle.

Quant à l'équation générale de la relaxation, elle s'écrit :

$$-\frac{dE_s}{dt} = \frac{1}{\tau}\left[E_s - E_s(0) - \frac{(l+1)K^l}{\sum_{j=0}^{j=l} K^j}\left[\left(E_s - \frac{1}{2}Nh\nu\right) - \frac{n_l}{n_l^0}\left(E_s(0) - \frac{1}{2}Nh\nu\right)\right]\right].$$

On voit qu'on a affaire à deux relaxations, le temps de relaxation caractérisant la seconde étant

$$\tau_l = \frac{\sum_{j=0}^{j=l} K^j}{(l+1)K^l}\tau = \frac{1}{k_{10}}\frac{\sum_{j=0}^{j=l} jK^{j-1}}{(l+1)K^l},$$

τ_l est beaucoup plus grand que τ en général.

Notons que :

si $l = 1$ (2 états 0 et 1) $\quad \tau_l = \frac{1}{2k_{01}}$,

si $l \to \infty$, $\quad \tau_l \to \infty$.

Mais dans cette voie il y a une raison réelle de limiter à l le nombre des états, la dissociation interdisant l'état $l + 1$.

En fait, l'équation de Landau-Teller ne peut être modifiée que dans le cas où $\tau_l > \tau$ mais non $\tau_l \gg \tau$. Cela correspond à une perturbation qui amène le gaz à une température nettement supérieure à la température caractéristique. Ce sera le cas d'une onde de choc par exemple : on a alors deux phénomènes de relaxation effectifs en série. Si $n_l/n_l^0 \neq 1$, cas dont la propagation ultrasonore constitue une réalisation typique, l'équation de Landau-Teller est inchangée : seule la valeur de τ qui caractérise l'unique relaxation de vibration est modifiée et cela d'autant plus que la température est plus élevée puisque, dans le facteur $[(1/\tau) - (1/\tau_l)]$, le terme $1/\tau_l$ croît avec θ, l étant fixé.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2040 et 2323.

(*Département de Mécanique, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une nouvelle invariance de jauge.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie une nouvelle invariance de jauge des champs de doublet de masse; elle nécessite l'introduction d'un nouveau champ C_λ. L'existence de ce champ engendrerait une nouvelle règle de sélection (règle additive) qui interdit toutes les transitions μ-e non neutriniques.

Dans le modèle de doublets M que nous avons proposé pour les leptons et les interactions faibles ([1]), ([2]), le lagrangien d'un champ de doublet de masse s'écrit

(1) $$\begin{aligned} L_0 = & -\bar{\psi}(m)(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_1)\psi(m) - \bar{\psi}(-m)(\gamma_\lambda \partial_\lambda - m_1)\psi(-m) \\ & + m_2[\bar{\psi}(m)\gamma_5\psi(-m) - \bar{\psi}(-m)\gamma_5\psi(m)] \\ = & -\bar{\psi}_a(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_a)\psi_a - \bar{\psi}_b(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_b)\psi_b, \end{aligned}$$

les diverses grandeurs et constantes étant définies dans ([1]), où, en particulier, ψ_a et ψ_b sont les deux membres du doublet ayant des masses propres (m_a et m_b) et des parités de doublet (+ et —) bien définies. Un modèle des interactions faibles universelles basé sur le principe de symétrie M des doublets de masse ([2]) reproduit, dans un certain cas particulier, l'hypothèse courante de l'interaction V — A; il semble donc être en accord avec les expériences.

Le lagrangien L_0 est invariant par la transformation de jauge

(2) $$\psi(m) \rightarrow e^{i\eta}\psi(m), \qquad \psi(-m) \rightarrow e^{i\eta}\psi(-m),$$

d'où résultent les transformations de jauge des membres a et b,

(2') $$\psi_a \rightarrow e^{i\eta}\psi_a, \qquad \psi_b \rightarrow e^{i\eta}\psi_b,$$

η étant une phase réelle et constante dans l'espace-temps. A la différence des théories usuelles des particules, le lagrangien L_0 d'un doublet de masse est invariant encore par une seconde transformation de jauge qu'on peut considérer comme une sorte de rotation de l'espace à deux dimensions $\psi(m)$-$\psi(-m)$,

(3) $$\begin{cases} \psi(m) \rightarrow \cos\theta\,\psi(m) + i\sin\theta\gamma_5\,\psi(-m), \\ \psi(-m) \rightarrow \cos\theta\,\psi(-m) + i\sin\theta\gamma_5\,\psi(m), \end{cases}$$

d'où les transformations correspondantes des deux membres du doublet,

(3') $$\psi_a \rightarrow e^{i\theta}\psi_a, \qquad \psi_b \rightarrow e^{-i\theta}\psi_b,$$

où θ est également une phase constante. Ainsi, tandis que la transformation (2) engendre une même phase sur les deux membres a et b du doublet, la nouvelle transformation de jauge (3), au contraire, engendre sur les deux membres a et b des phases opposées.

Lorsque η n'est pas une phase constante mais une fonction arbitraire de l'espace-temps, on sait que l'invariance de L_0 par la transformation (2) ne sera assurée qu'en présence de l'interaction avec le champ électromagnétique A_λ. On peut également généraliser la transformation de jauge (3) en prenant pour θ une phase arbitraire variable dans l'espace-temps [*cf.* ([3])]. Pour l'invariance d'un doublet de masse par cette nouvelle transformation de jauge, il faut introduire un nouveau champ C_λ, qui doit se transformer suivant

$$C_\lambda \rightarrow C_\lambda + \varepsilon^{-1}\partial_\lambda \theta, \tag{4}$$

et dont l'interaction avec le doublet de masse est déterminée par

$$L'_C = q_\lambda C_\lambda, \tag{5}$$

$$\begin{aligned} q_\lambda &= i\varepsilon[\overline{\psi}(m)\gamma_\lambda\gamma_5\psi(-m) + \overline{\psi}(-m)\gamma_\lambda\gamma_5\psi(m)] \\ &= i\varepsilon\overline{\psi}_a\gamma_\lambda\psi_a - i\varepsilon\overline{\psi}_b\gamma_\lambda\psi_b, \end{aligned} \tag{6}$$

ε étant la constante de couplage ou « charge » des particules membres du doublet vis-à-vis du champ C_λ. La grandeur de ce champ qui est invariante de jauge par (3)-(4) est évidemment $K_{\lambda\rho} = \partial_\lambda C_\rho - \partial_\rho C_\lambda$. Le lagrangien du champ C_λ s'écrira donc

$$L = -\frac{1}{4} K_{\lambda\rho} K_{\lambda\rho}. \tag{7}$$

Le lagrangien total des champs ψ et C_λ sera alors

$$L = L_0 + L'_C + L_C, \tag{8}$$

qui est invariant par la transformation de jauge (3)-(4). L'équation du champ C_λ s'écrit

$$\partial_\rho K_{\lambda\rho} = q_\lambda, \qquad \text{avec} \quad \partial_\lambda C_\lambda = 0, \tag{9}$$

cette dernière relation étant posée comme une condition supplémentaire afin d'éliminer la composante scalaire du champ C_λ.

Le champ C_λ est semblable au champ électromagnétique A_λ. Comme le photon γ, le quantum $\varkappa$ du champ C_λ n'a pas de masse propre. On démontre que la transformation de jauge électromagnétique (2) et la nouvelle transformation de jauge (3)-(4) sont commutatives et par conséquent superposables. Les champs C_λ et A_λ n'ont donc pas d'interaction directe. Le premier n'a pas de charge électrique e et le second pas de charge ε; ce sont donc deux champs doublement neutres. Comme les deux invariances de jauge ne s'excluent pas l'une l'autre, la conservation de la charge électrique e et celle de la charge ε sont deux lois indépendantes. Dans le courant électrique d'un doublet de masse ([1]), les deux membres a et b du doublet ont une même charge électrique. Mais, selon (6), ils ont des charges ε opposées. Particule et antiparticule ont évidemment des charges e et ε opposées.

Si le champ C_λ existait, de la conservation de la charge ε résulterait une nouvelle règle de sélection, interdisant toutes les transitions μ-e non neutriniques. Cette règle serait d'ailleurs très forte, une « super-règle de sélection », en tant qu'indépendante de la nature des interactions faibles. Elle diffère d'une autre règle, celle de la parité de doublet ([1]), ([2]), en ce que celle-ci est une règle multiplicative, mais celle-là additive. Nous supposerons comme convention que, dans le doublet leptonique (e, μ) et le doublet neutrinique (ν, ω) ([1]), ([2]), e^- et ν ont une charge ε positive et μ^- et ω une charge ε négative. Mais les doublets baryoniques comme (p, Ξ^{-c}) et (n, Ξ^{0c}) par exemple ([1]) seront supposés neutres vis-à-vis de C_λ. Dans ce cas, la conservation de la charge ε interdit les transitions $\mu \to e + \gamma\,(\varkappa)$, $\mu \to 3e$, $\mu + N \to e + N$, $\mu^+ + e^- \to \mu^- + e^+$, $e^- + e^- \to \mu^- + \mu^-$, etc. Mais la désintégration neutrinique du muon en $e + \nu + \omega$ ou en $e + \nu + \omega + \gamma\,(\varkappa)$, la désintégration β et la capture du muon par les noyaux, ainsi que la désintégration du méson π en $\mu + \omega$ ou en $e + \nu$, conservent toutes à la fois la charge électrique e et la charge ε; ce sont donc des transitions permises.

L'existence du champ C_λ soulèverait de sérieuses difficultés. Il se pourrait que, comparée à la charge électrique e, la charge ε des leptons soit très petite tel qu'elle échappe jusqu'ici à l'observation directe, quoique la règle de sélection qu'elle engendre soit bien confirmée par les expériences. En tout cas, les nucléons étant supposés neutres vis-à-vis de C_λ, la force des charges ε serait négligeable dans la structure des atomes; en particulier, elle sera nulle dans le cas de l'hydrogène. Ce sera différent dans le cas du positonium ou du muonium. Si le champ C_λ existait, l'énergie potentielle par exemple serait $-(1 + \delta)\,e^2/r$ pour le premier et $-(1 - \delta)\,e^2/r$ pour le second, où $\delta = \varepsilon^2/e^2$. Les diffusions électron-électron, électron-muon, etc., seraient aussi modifiées d'une manière semblable. Même les neutrinos auraient des interactions avec les électrons et les muons par le champ C_λ.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) K. H. Tzou, *Cahiers de Physique*, 15, 1961, p. 171; *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 257.

([2]) K. H. Tzou, *Cahiers de Physique*, 15, 1961, p. 367.

([3]) R. Utiyama, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le graviton de spins* 2, 1 *et* 0, *particule associée au champ gravitationnel asymétrique incluant les effets de spin.* Note de

M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. A l'approximation linéaire, on déduit aisément d'un lagrangien [1] les équations couplées du potentiel gravitationnel asymétrique G^{ij} et de l'onde matérielle ψ à spin

$$\square\, 2G^{ij} = \chi(2T^{ij} - \rho\delta^{ij}), \qquad \square\, G^l_l = \chi(T^l_l - 2\rho), \tag{1}$$

$$\{(\delta^{ij} + G^{ij})\, a_j \partial_i + k(1 + G^l_l)\}\, \psi = 0, \tag{2}$$

avec, par définition du tenseur inertial asymétrique de Tetrode [2] et de la densité d'énergie propre du champ ψ :

$$2T^{ij} = c\hbar\overline{\psi}[\partial^i]\, a^j \psi, \qquad \rho = -c\hbar k \overline{\psi}\psi; \tag{3}$$

$i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$; a_j, matrices de spin; $[\partial^i] = \underset{\rightarrow}{\partial^i} - \underset{\leftarrow}{\partial^i}$, opérateur du courant de Gordon; $\chi = 8\pi c^{-2}\, G$ et $h = 2\pi\hbar$, constantes d'Einstein et de Planck.

Cette méthode assure automatiquement la conservation de l'impulsion-énergie totale, et fournit une expression pour le tenseur inertial du graviton [1].

2. Rappelons, dans le cas $G^{ij} = 0$, les cinq relations tensorielles de Franz-Kofink de la sous-famille dynamique [3], qui sont conséquences des (2) (ε, indicateur de Lévi-Civitta) :

$$\left\{\begin{array}{l} T^l_l = \rho; \qquad \partial^i \rho = 2k^2 \tau_k^{\overset{ik}{\vee}}; \qquad 2T^{\overset{ij}{\vee}} = \partial_k \sigma^{ijk}; \\ \varepsilon_{ijk}\left(\sigma^{ijk} + 3\tau^{\overset{ijk}{\vee}} + \partial_l \omega^{ijkl}\right) = 0; \qquad \varepsilon_{ijkl}(\partial^l \sigma^{ijk} - k^2 \omega^{ijkl}) = 0; \end{array}\right. \tag{4}$$

les tenseurs y figurant sont, outre T^{ij} et ρ, les densités de spin de Dirac σ^{ijk} et de Durand $\tau^{\overset{ijk}{\vee}}$ [4], [5] ainsi que le pseudo-invariant ω^{ijkl} :

$$\left\{\begin{array}{l} 2\sigma^{ijk} = c\hbar\overline{\psi}\, a^{[ijk]}\psi, \qquad 2k\tau^{\overset{ijk}{\vee}} = c\hbar\overline{\psi}[\partial^i]\, a^{[jk]}\psi, \\ 2k\omega^{ijkl} = c\hbar\overline{\psi}\, a^{[ijkl]}\psi; \end{array}\right. \tag{5}$$

rappelons les définitions des matrices-tenseurs antisymétriques a en théories de Dirac ($a^i = \gamma^i$) et de Petiau-Duffin-Kemmer ($a^i = \beta^i$) [6] :

$$a^{[ij\ldots]} = \gamma^i\gamma^j\ldots \quad \text{si } i \neq j \neq \ldots, \qquad = 0 \quad \text{si deux indices sont égaux}; \tag{6}$$

$$\varepsilon_{ij}(a^{[ij]} - 2\beta^i\beta^j) = \varepsilon_{ijk}(a^{[ijk]} - 6\beta^i\beta^j\beta^k) = \varepsilon_{ijkl}(a^{[ijkl]} - 6\beta^i\beta^j\beta^k\beta^l) = 0. \tag{7}$$

Si l'on rétablit dans (2) les termes en G^{ij} et G^l_l, ceux-ci apparaîtront au premier ordre dans les (4). Mais, en tant que sources du champ gravi-

tationnel, les tenseurs (3) et (5), tous liés par les (4), seront multipliés par la constante χ de valeur très petite; les termes potentiels en G^{ij} ou G^i_i, supposés petits, seront donc négligeables.

Cas du « spinion » de spin o ([7]). — En substituant les définitions classiques de Kemmer, avec $\varphi = \psi_5$, on ramène les (3) à la forme

(8) $$2kT^{ij}_0 = -c\hbar\overline{\varphi}[\partial^i][\partial^j]\varphi, \qquad k^2\rho_0 = -c\hbar k\left(k^2\overline{\varphi}\varphi + \overline{\varphi}\overleftarrow{\partial_i}\overrightarrow{\partial^i}\varphi\right).$$

Toutes les (4), exceptée (4_1), deviennent tautologiques ([8]). Nous avons récemment montré que le spinion de spin o, qui n'est pas source du champ $\overset{ij}{\overset{\vee}{G}}$, subit néanmoins l'action de ce champ ([7]).

3. *La densité de spin de Durand comme source d'un superpotentiel.* — Un calcul simple donne, en théories de Dirac et de Petiau-Duffin-Kemmer,

(9) $$2(T^{ij} - \Theta^{ij}) = -\partial_k \overset{ijk}{\overset{\vee}{\tau}}, \qquad 4k\Theta^{ij} = -c\hbar\overline{\psi}[\partial^i][\partial^j]\psi;$$

le T^{ij} de Tetrode est ainsi écrit comme la différence d'un Θ^{ij} symétrique analogue à (8_1) et d'une divergence du $\overset{ijk}{\overset{\vee}{\tau}}$ de Durand. Par suite, le potentiel gravitationnel asymétrique G^{ij} apparaîtra comme la différence d'un terme symétrique et d'un terme dérivant d'un « superpotentiel » $\overset{ijk}{\overset{\vee}{G}}$ ayant la symétrie d'un tenseur de torsion.

(4_2) égale le gradient de la densité d'énergie propre de la matière à la contraction τ^i du tenseur de Durand. Par suite, le gradient de la courbure scalaire de l'espace-temps sera proportionnel à la contraction G^i du précédent syperpotentiel, fait que les potentiels de cohésion de la matière masquent à l'échelle macroscopique.

Un calcul simple donne

(10) $$k\partial_i\tau^i = c\hbar\left(k^2\overline{\psi}\psi + \overline{\psi}\overleftarrow{\partial_i}\overrightarrow{\partial^i}\psi\right).$$

4. *Le* $\overset{ij}{\overset{\vee}{G}}$ *antisymétrique, lié à la valeur* 1 *du spin du graviton, dérive d'un superpotentiel quadrivecteur de divergence non nulle.* On tire en effet de (1) et (4_3) :

(11) $$2\Box \overset{ij}{\overset{\vee}{G}} = 2\chi \overset{ij}{\overset{\vee}{T}} = \partial_k \sigma^{ijk}$$

ou, compte tenu de (4_3) et passant aux duals $\left(ic\sigma^l = -\sigma^{ijk},\ ic\overset{ij}{\overset{\vee}{F}} = \overset{kl}{\overset{\vee}{G}},\ ic\omega_2 = \omega^{ijkl}\right)$:

(12) $$\overset{ij}{\overset{\vee}{F}} = \partial^i B^j - \partial^j B^i, \qquad \partial_i B^i = \Omega_2,$$

(13) $$2\Box B^i = \chi\sigma^i, \qquad 2\Box\Omega_2 = \chi k\omega_2.$$

([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2149 et 2521; 252, 1961, p. 849. On a proposé deux lagrangiens différents, conduisant à des « tenseurs de Maxwell » différents.

([2]) Une expérience, montée par Ch. Goillot, pour tester l'asymétrie du T^{ij} conformément à (4_3) est en bonne voie. A la suite des mesures préliminaires, l'existence de « l'effet inertial de spin » que nous avions postulé (*Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 207) n'est pas exclue. Les résultats définitifs, quels qu'ils soient, seront publiés.

([3]) O. COSTA DE BEAUREGARD, *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 153-161.

([4]) E. DURAND, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 36.

([5]) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 961 et 247, 1958, p. 1965.

([6]) L'extension des (4) aux valeurs $n\hbar/2$ du spin est immédiate en théorie de la fusion, laborieuse en théories irréductibles. Pour réconcilier avec le « principe d'équivalence » la présence explicite du k dans les (4), il faudra recourir à un formalisme pentadimensionnel.

([7]) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1761. Les a de rangs 3 et 4 sont identiquement nulles; les seules composantes non-nulles du $\tau^{\overset{ijk}{\vee}}$ sont celles où $i = j$ ou k.

(Institut Henri Poincaré, Paris.)

PHYSIQUE THÉORIQUE MOLÉCULAIRE. — *Influence de la structure moléculaire sur l'intensité intégrée de la bande infrarouge du carbonyle. Étude électronique.* Note de Mme **Sylvette Besnaïnou**, MM. **Roger Prat** et **Savo Bratož**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que la bande d'absorption observée en spectroscopie infrarouge dans la région des 1 700 cm^{-1} est principalement due à la vibration de valence de la liaison C=O (1). Son intensité intégrée peut s'écrire approximativement :

$$A_{\nu_{CO}} \simeq \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial R_{CO}}\right)^2.$$

Dans ce travail, $(\partial\vec{\mu}/\partial R_{CO})$ a été évaluée à l'aide des théories électroniques (2), (3) pour les composés carbonylés du tableau I. Le calcul est basé sur l'hypothèse selon laquelle les variations de $\partial\vec{\mu}/\partial R_{CO}$ en passant d'une molécule à l'autre sont dues essentiellement aux électrons π. On trouve alors (4) en unités atomiques

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\sigma - \sum_{st} p_{st}\,\vec{M}_{st},$$

où $\vec{M}_{st} = \int \chi_s(1)\,\vec{r}_1\,\chi_t(1)\,dv$ et où les p_{st} sont les opérateurs charge-indice de liaison de Pople (7).

Tableau I.

	N(*).	$N\dfrac{\left(\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial R_{CO}}\right)^2 \text{composé étudié}}{\left(\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial R_{CO}}\right)^2 \text{acétone}}$ calculé.	$\dfrac{A_{\nu_{CO}} \text{ composé étudié}}{A_{\nu_{CO}} \text{ acétone}}$ expérimental.
Formaldéhyde	1	0,39	0,48 (**)
Chloroacétaldéhyde	1	0,58	–
Acétaldéhyde	1	0,66	0,72 (**)
Acétone	1	1,00	1,00 (**)
Glyoxal	2	1,42	–
Orthobenzoquinone	2	1,60	–
Parabenzoquinone	2	2,14	

(*) Nombre de groupements CO dans la molécule.
(**) Valeurs tirées des travaux de I. C. Hisatsune et D. F. Eggers (8) sur H_2CO, de G. M. Barrow (9) sur $(CH_3)_2CO$ et de L. H. Cross et A. C. Rolfe (10).

L'origine des axes des coordonnées x, y, z est confondue avec l'atome de carbone du groupement CO, l'axe Cy coïncide avec la direction C=O

et l'axe Cz est perpendiculaire au plan de symétrie de la molécule. Dans le cadre de l'approximation de Parr-Pariser-Pople ([5]), ([6]), ([7]), la formule devient

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\sigma - \sum_s p_{ss}\vec{R}_s,$$

$\vec{R}_s$ est le vecteur joignant l'origine à l'atome s qui a fourni des électrons π. Comme $\partial\vec{R}_s/\partial R_{CO} = 0$ pour $\vec{R}_s \neq \vec{R}_{CO}$, on trouve

$$(1) \qquad \frac{\partial\vec{\mu}}{\partial R_{CO}} = \frac{\partial\vec{\mu}_\sigma}{\partial R_{CO}} - \sum_s \frac{\partial p_{ss}}{\partial R_{CO}}\vec{R}_s - p_{00}\vec{y},$$

p_{00} étant la charge portée par l'atome d'oxygène.

Les dérivées $\partial p_{ss}/\partial R_{CO}$ sont obtenues à partir des équations données précédemment ([4]) dans lesquelles on introduit les approximations de la méthode de Parr-Pariser. $\partial\vec{\mu}_\sigma/\partial R_{CO}$ est considérée comme un paramètre empirique. Sa valeur a été calculée en comparant la valeur théorique de $\partial\vec{\mu}/\partial R_{CO}$ pour le formaldéhyde avec la donnée expérimentale ([8]) de $\partial\vec{\mu}/\partial R_{CO}$, soit $\partial\mu_\sigma/\partial R_{CO} = 0{,}7974$ unités atomiques. Les résultats obtenus par cette méthode sont rassemblés dans le tableau I.

Les variations observées peuvent être interprétées de la façon suivante. Le paramètre U_c [*cf.* ([3])] du carbonyle décroît en valeur absolue dans la série H_2CO, CH_3COH, $(CH_3)_2CO$, ce qui entraîne un accroissement de la polarité de la liaison CO. Il en résulte une diminution de l'indice de liaison CO un accroissement de la charge portée par l'atome d'oxygène et une augmentation de $(\partial\vec{\mu}/\partial R_{CO})^2$. En particulier, la valeur de U_C pour le chloroacétaldéhyde, plus forte que pour l'acétaldéhyde, fait prévoir par rapport à CH_3COH un abaissement de l'intensité intégrée. Le comportement de $A_{\nu_{CO}}$ est donc gouverné, dans ce cas, par la variation d'un composé à l'autre de l'électronégativité effective de l'atome de carbone du carbonyle (effet inductif). On observe, de plus, un effet mésomère lorsqu'on passe de CH_3COH au glyoxal d'une part, et de l'orthobenzoquinone à la parabenzoquinone d'autre part. Dans les deux cas, $(\partial\vec{\mu}/\partial R_{CO})^2$ croît avec la conjugaison. La variation est ici due au terme $\sum_s \partial p_{ss}/\partial R_{CO}\,\vec{R}_s$ de la formule (1). La signification physique de ce terme peut être comprise comme un « réarrangement » des charges portées par les atomes s au cours de la vibration. On peut attendre une prépondérance de ce terme pour les systèmes conjugués de dimensions importantes (intervention de $\vec{R}_s$).

([1]) R. N. JONES et C. SANDORFY, *Technique of Organic Chemistry. IX : Chemical Applications of Spectroscopy*, chap. IV, Interscience, New-York, 1956.

([2]) S. BRATOŽ et S. BERNAÏNOU, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 555.

([3]) S. Bratož et S. Besnaïnou, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1142.
([4]) S. Bratož, *Calcul des fonctions d'onde moléculaires*, C. N. R. S., Paris, 1958, p. 287.
([5]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.
([6]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 767.
([7]) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
([8]) J. C. Hisatsune et D. F. Eggers, Jr, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 487.
([9]) G. M. Barrow, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 2008.
([10]) L. H. Cross et A. C. Rolfe, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 354.

CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Influence des conditions géographiques et saisonnières sur la variation diurne de la durée de trajet des ondes myriamétriques.* Note de MM. **Bernard Decaux**, **André Francès** et **André Gabry**, présentée par M. André Danjon.

La variation, au cours de la journée, de la phase des ondes reçues de Panama (NBA) évolue en fonction de la saison. Une étude détaillée de l'amplitude de cette variation et des phénomènes dus au lever du Soleil permet de les relier aux conditions géographiques particulières du trajet des ondes entre le sol et l'ionosphère.

L'enregistrement permanent de la phase des ondes reçues des émetteurs à fréquence stabilisée sur ondes myriamétriques, destiné initialement à la comparaison internationale des étalons atomiques de fréquence ([1]), permet aussi d'étudier la propagation de ces ondes et leur durée de trajet. Deux d'entre nous ont signalé précédemment ([2]) l'importance de ces études dans les problèmes relatifs à la transmission précise de l'heure et à la radionavigation, ainsi que les grandes lignes des observations résultant de l'évolution de la phase reçue en fonction du temps.

Le principal phénomène observé est la variation de la phase entre la nuit et le jour, variation dont l'amplitude est en premier lieu fonction de la distance parcourue par les ondes. L'examen des courbes relevées à Bagneux sur l'émission de Panama (NBA) sur 18 kHz avait montré une variation moyenne de l'ordre de 75 μs, progressant généralement par cinq bonds au lever du Soleil, et de façon progressive au coucher. Nous avons examiné plus en détail ce phénomène et cherché à déterminer comment il change avec la saison, cette étude pouvant apporter quelques indications sur le processus de la propagation, et peut-être permettre d'apprécier la durée du trajet.

Le cas particulier du trajet Panama-Bagneux est intéressant en raison des différences de longitude (82°) et de latitude (40°) de ses deux extrémités; le début du trajet fait ainsi un angle d'environ 45° avec le méridien, tandis que sa fin est orientée pratiquement Ouest-Est. La position relative du terminateur au lever et au coucher du Soleil par rapport au trajet des ondes est donc, dans son début, très variable suivant la saison, alors qu'elle varie peu dans la portion voisine de l'Europe. Il est également utile de remarquer que le parcours des ondes se déroule entièrement au-dessus de la mer, sauf les derniers 500 km sur un total de 8 670. Parmi les diverses théories applicables à la propagation pour les ondes myriamétriques la plus simple suppose qu'elle s'effectue par cinq réflexions successives sur la région D de l'ionosphère, avec les quatre réflexions correspondantes sur le sol. Plusieurs auteurs ont admis que l'altitude de la région D est en moyenne de 74 km le jour et de 90 km la nuit ([3]), ([4]), ([5]). Au lever du Soleil

l'altitude des points de réflexion sur la région D baisserait donc successivement d'une quinzaine de kilomètres au fur et à mesure du passage du terminateur en chacun des points. La phase reçue à Bagneux présente à chaque fois une variation rapide, et reste sensiblement constante pendant que le terminateur passe d'un point de réflexion au suivant. Le phénomène inverse ne se produit que rarement au coucher du Soleil; nous avons l'intention d'examiner ultérieurement les explications possibles de cette asymétrie.

Nous avons cherché à reconstituer, d'après les courbes d'enregistrement accumulées depuis un an et demi, l'évolution saisonnière de la forme de la courbe au lever du Soleil, ainsi que de l'amplitude de la variation diurne. Une confrontation de ces observations avec le déplacement du terminateur dans l'ionosphère conduit aux constatations suivantes.

La variation diurne de la phase est en moyenne d'environ 70 μs au solstice d'hiver, 80 μs au solstice d'été et 75 μs aux équinoxes; la longueur du trajet varierait ainsi respectivement de 21, 22,5 et 24 km, ce qui correspondrait à des variations d'altitude de la région D de 13, 14 et 15 km.

Si nous considérons les intervalles de temps séparant les changements rapides de phase observés, nous devons trouver des valeur correspondant aux temps mis par le terminateur pour passer d'un point de réflexion dans la région D au suivant. Ces points étant numérotés : I, II, III, IV et V, à partir de Panama, les valeurs moyennes déduites des courbes expérimentales pour plusieurs jours autour des équinoxes d'automne 1960 et de printemps 1961 sont indiquées dans le tableau ci-dessous; en regard figurent les valeurs calculées. Étant donné l'incertitude de la lecture des heures sur les graphiques, les durées ont été arrondies à 5 m près.

	I-II.	II-III.	III-IV.	IV-V.
Durées observées	55 m	1 h 5 m	1 h 15 m	1 h 25 m
Durées calculées	50 m	1 h	1 h 15 m	1 h 35 m

La concordance paraît donc satisfaisante.

Une publication ultérieure (après le prochain solstice afin de complérer les observations déjà recueillies) donnera les résultats pour le cycle annuel complet.

Dans le but d'entreprendre une autre investigation des phénomènes de propagation des mêmes ondes, un enregistrement de la phase de Panama a été installé à l'Observatoire de Meudon. La phase de l'oscillateur étalon servant de repère à Bagneux est transmise par lignes à Meudon, et un dispositif d'étalonnage détermine le déphasage relatif des deux enregistreurs. L'ensemble est en service depuis trop peu de temps pour pouvoir fournir dès maintenant des renseignements exploitables, mais il a déjà permis d'effectuer certaines comparaisons intéressantes entre les courbes de phase des ondes reçues simultanément aux deux endroits.

(1) B. Decaux et A. Gabry, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2648.
(2) B. Decaux et A. Gabry, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2187.
(3) Best, Ratcliffe et Wilkes, *Proc. Roy. Soc.*, A, 156, 1936, p. 614.
(4) R. Bureau, *Note Préliminaire du L. N. R.*, n° 59, 1944.
(5) J. R. Wait, *Proc. Inst., Radio Engrs.*, 47, 1959, p. 998.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Discriminateur d'erreur en hyperfréquences* [1]. Note (*) de M. **Jean-Claude Vidallon**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur décrit un procédé particulièrement simple d'obtention d'une tension d'erreur à partir d'une cavité résonnante à haute surtension.

Considérons une cavité hyperfréquence sans pertes à une sortie.

Dans le plan du trou de couplage de la cavité au guide qui l'alimente, le coefficient de réflexion est donné par l'expression

$$r_0 = \frac{1 - j\alpha Q_E}{1 + j\alpha Q_E},$$

Q_E est le coefficient de surtension extérieur de la cavité

$$\alpha = 2\frac{\Delta f}{f_0}.$$

A une distance z de ce plan comptée > 0 vers le générateur, nous avons un coefficient de réflexion

$$r = r_0\, e^{-2j\beta z}.$$

Une sonde placée en z détecte le champ électrique tangentiel dans le guide. La sonde pénètre d'une longueur Δl et l'on suppose que la caractéristique du cristal est quadratique. Dans ces conditions, l'expression de la tension détectée utilisable est

$$V = k_1 k_2 \Delta l^2 \vec{E}_T . \vec{E}_T^* ;$$

$k_2 < 1$ tenant compte du rendement du cristal et du circuit sur lequel il est branché;

k_1 dépend des unités puisque la relation n'est pas homogène;

$\vec{E}_T$ est la composante tangentielle du champ électrique. Son expression au plan z s'écrit

$$\vec{E}_T = A(1 + r)\, \vec{e}_{0T}\, e^{j\omega t},.$$

A est l'amplitude de l'onde incidente par rapport à l'onde unité;

$\vec{e}_{0T}$ est la composante électrique tangentielle de l'onde unité.

Nous obtenons

$$V = 4 k_1 k_2 A^2 \Delta l^2 \frac{(\alpha Q_E \sin\beta z - \cos\beta z)^2}{1 + \alpha^2 Q_E^2}.$$

Pour que la courbe V (α Q_E) admette un centre de symétrie, il faut que

$$\sin\beta z = \pm \cos\beta z.$$

Ceci fournit la condition de phase

$$z = \frac{\lambda_g}{8} + n\frac{\lambda_g}{4}.$$

La figure 1 représente la courbe de réponse pour $n = 0$.

Le circuit de la figure 2 permet d'éliminer la composante continue. Le prélèvement de la tension auxiliaire sur la haute fréquence compense les variations d'amplitude du signal.

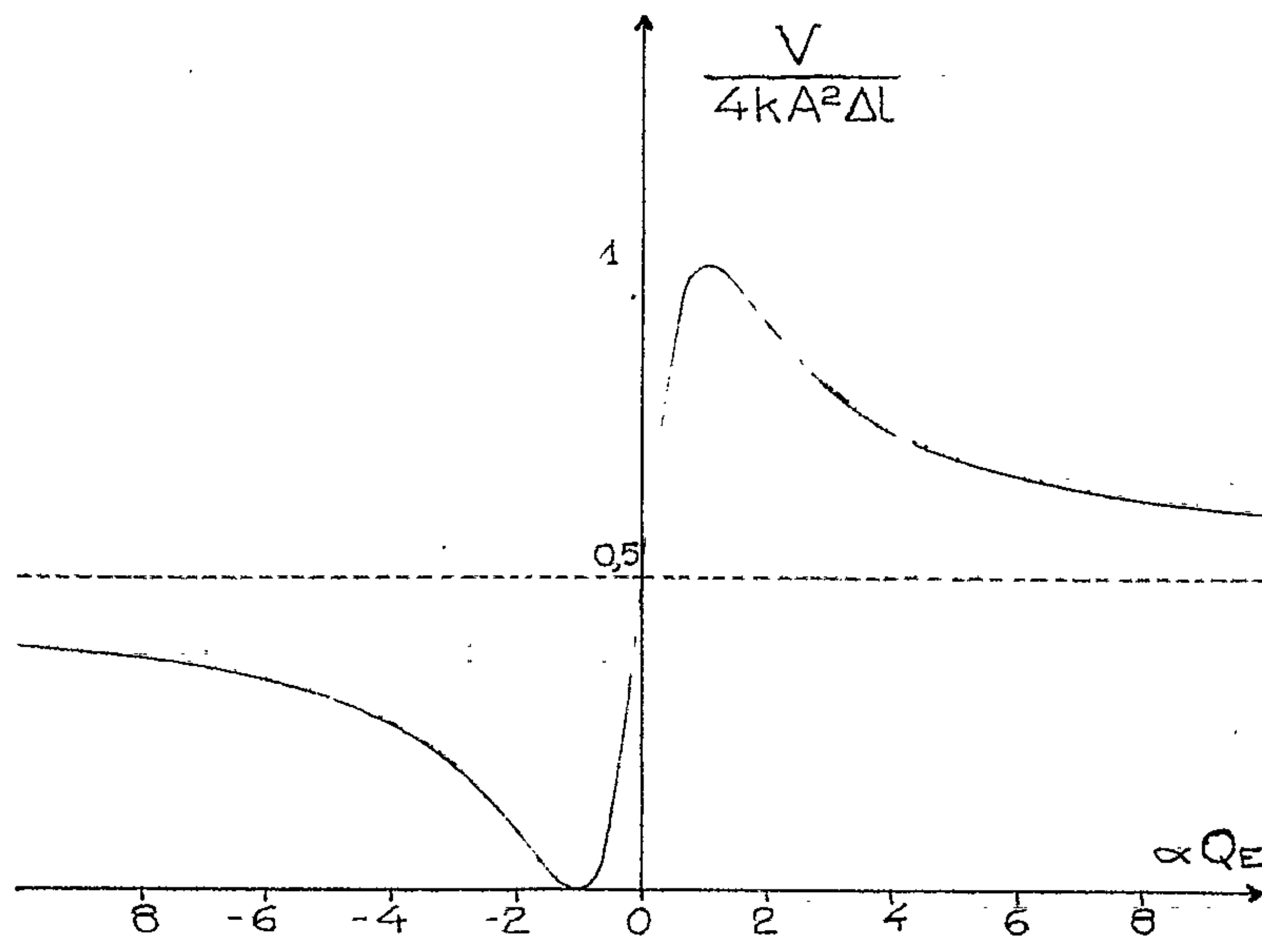


Fig. 1.

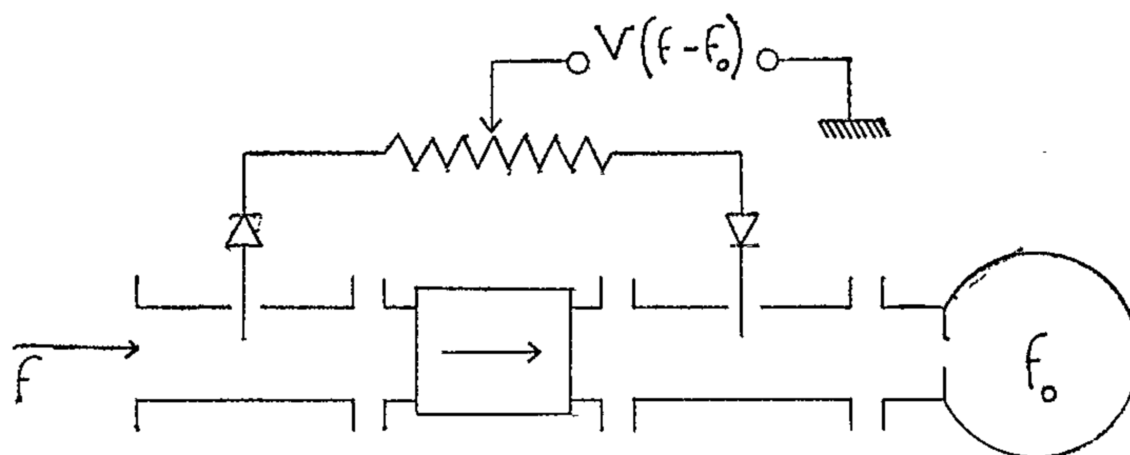


Fig. 2.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) Ce discriminateur a fait l'objet d'un brevet C. N. R. S. n° P. V. 878.115 en date du 7 novembre 1961.

ÉLECTRICITÉ. — *Variation du potentiel de sortie du potassium avec la température.* Note de MM. **Roger Garron**, **Michel Liberman** et **Daniel Testard**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la variation du potentiel de sortie du potassium entre les températures 206 et 300°K. Nous nous sommes proposés de compléter cette étude en déterminant cette grandeur à la température d'ébullition de l'azote liquide.

Une telle mesure présente en elle-même un intérêt certain pour l'étude des métaux aux basses températures; cet intérêt se trouve accru par un récent article de Meesen ([2]). Cet auteur prévoit en effet, à partir de considérations sur la dilatation cristalline, l'existence d'un terme proportionnel au carré de la température. Cette hypothèse complète la théorie de Seely ([3]), qui aboutissait à une variation linéaire du potentiel de sortie avec la température.

Pour maintenir la cathode à une température voisine du point d'ébullition de l'azote liquide, nous avons utilisé un appareillage constitué essentiellement par un cryostat mis au point par Pesteil et Philip ([4]), et dont nous rappelons brièvement le principe.

Un tube de pyrex à corps cylindrique vertical, fermé à son extrémité inférieure est muni d'une double paroi dont l'intervalle contiendra l'azote liquide. Une fenêtre en verre poli, destinée au passage des flux lumineux monochromatiques, est située près de l'extrémité fermée.

L'autre extrémité est elle-même fermée par une plaque métallique sur laquelle sont disposés les accessoires nécessaires au soutien de la cellule, les passages électriques ainsi qu'une tubulure raccordée à une pompe à vide primaire. Un vide maintenu dans le corps même du cylindre, de l'ordre de 10^{-1} Torr, permet d'éliminer complètement les effets de la condensation sur les câbles électriques et sur les surfaces optiques, sans augmenter de façon sensible la durée de prise de régime de température de la cathode.

Un couple thermoélectrique, dont la soudure froide est maintenue contre la cathode, permet à tout instant de contrôler la température de cette dernière. Le cylindre de verre, à l'exception de sa partie supérieure, est à l'intérieur d'une enceinte métallique, dans laquelle un vide primaire contribue à diminuer les échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Cet appareil permet de maintenir pendant plusieurs heures une température constante.

Pour un ensemble de plusieurs mesures, nous avons obtenu comme valeur moyenne du potentiel de sortie à la température T = 82°K :

$$\Phi = 2,137 \mp 0,003 \text{ V}.$$

La comparaison de ce résultat avec les résultats précédemment obtenus ([1]) et que nous rappelons :

$$\Phi = 2,177 \mp 0,004\,\mathrm{V} \quad \text{pour} \quad T = 206^\circ\mathrm{K},$$
$$\Phi = 2,216 \mp 0,004\,\mathrm{V} \quad \text{pour} \quad T = 300^\circ\mathrm{K}$$

confirme la variation du potentiel de sortie avec la température.

A la précision des mesures, l'étendue du domaine de température utilisé dans nos expériences est insuffisant pour qu'on puisse choisir entre les représentations linéaire et quadratique.

Nous espérons pouvoir confirmer ou infirmer l'existence d'un terme quadratique en mesurant le potentiel de sortie du potassium pour des températures inférieures au point d'ébullition de l'azote liquide.

(1) Garron et Testard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1770.
(2) Meesen, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 519.
(3) Seely, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 75.
(4) Pesteil et Philip, *Cryogenics*, 1, n° 1, 1960.

(*Laboratoire de Physique M. P. C., Marseille.*)

MAGNÉTISME. — *La largeur de raie dans la diffusion paramagnétique des neutrons lents par les terres rares.* Note (*) de M. **Daniel Saint-James** transmise par M. Francis Perrin.

On étudie l'influence de l'échange entre ions magnétiques sur les raies de diffusion élastique et inélastiques des neutrons par les ions de terres rares soumis à l'action d'un champ cristallin. En général, la largeur de raie ne tend pas vers zéro avec la longueur du vecteur de diffusion. Le calcul est appliqué au cas des ions Ce^{3+} dans un champ cubique.

Dans un article récent [1], nous avions reconnu la possibilité, pour un neutron, d'induire des transitions entre les divers sous-niveaux créés par la décomposition du niveau J fondamental des ions de terres rares. Il était intéressant d'envisager l'influence des interactions d'échange et de comparer les résultats à ceux obtenus par P. G. de Gennes [2].

1. Hypothèses. — 1° Les vecteurs de diffusion sont petits. Cette hypothèse est justifiée par ce que les transitions inélastiques entre niveaux éloignés ont une section efficace très faible [[1] et [3]].

La section efficace pour un ion libre sera donnée par

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon} \simeq \sum_{\substack{m,n\\ \alpha_m, \alpha_n}} \Phi_n \left|\left\langle n\alpha_n \middle| \vec{J}_\perp \middle| m\alpha_m \right\rangle\right|^2 \delta(\omega - E_n + E_m),$$

E_n est l'énergie du niveau n dont les d_n fonctions propres dégénérées sont $|n\,\alpha_n\rangle$; Φ_n est le facteur de Boltzmann de ce niveau.

L'hamiltonien d'une assemblée d'ions magnétiques sera

$$H = \sum_i V_{cr}(i) + \sum_{R, R'} \Gamma_{R, R'} \vec{J}_R . \vec{J}_{R'}.$$

2° La température est grande devant la température d'ordre :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon} = \sum_{A, B} \Phi_A \left|\left\langle A \middle| \vec{T}_\perp \middle| B \right\rangle\right|^2 \delta(\omega - E_A + E_B),$$

E_A est l'énergie de l'état propre $|A\rangle$ du hamiltonien H. L'opérateur $\vec{T}$ est

$$\vec{T} = \sum_R e^{i\vec{k}.\vec{R}} \vec{J}.$$

3° Le champ d'échange est petit devant le champ cristallin. L'opérateur $\vec{T}$ devient

$$\vec{T} = \sum_{m, n} \vec{T}_{n, m} + T_e,$$

$$T_{n, m} = \sum_R e^{i\vec{k}.\vec{R}} \left[P_n(R) \vec{J}_R P_m(\vec{R})\right]; \qquad T_e = \sum_R e^{i\vec{k}.\vec{R}} \sum_n \left[P_n(R) \vec{J}_R P_n(R)\right],$$

$P_n = \sum_{\alpha_n} | n\alpha_n \rangle \langle \alpha_n n |$ est un opérateur qui projette sur l'ensemble des fonctions propres du niveau n.

4° Nous supposons que les raies de diffusion sont bien séparées. Nous ne retenons dans $\vec{T}$ que les termes diagonaux. La section efficace se scinde en

— *une partie élastique :*

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon}\right)_{\text{el}} \simeq \sum_{\alpha, B} \Phi_A \left| \left\langle A \left| \vec{T}_e \right| B \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - E_B + E_A),$$

— *une partie inélastique :*

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon}\right)_{\text{inel}} \simeq \sum_{A, B} \Phi_A | \langle A | T_{n, m} | B \rangle |^2 \delta(\omega - E_B + E_A).$$

Nous remplaçons le champ d'échange par l'opérateur tronqué :

$$U = \sum_{R, R'} \Gamma_{R, R'} \left\{ \sum_{n \neq m} \left(P_n(R) \vec{J}_R P_m(R) . P_m(R') \vec{J}_{R'} P_m(R') + P_n(R) \vec{J}_R P_m(R) . P_m(R') \vec{J}_{R'} P_n(R') \right) \right.$$
$$\left. + \sum_n P_n(R) J_R P_n(R) . P_m(R') J_{R'} P_m(R') \right\}.$$

Cet opérateur conserve l'énergie cristalline. Nous remplacerons les états propres de l'hamiltonien de départ par les états propres $|a\rangle$ de l'hamiltonien tronqué.

2. Calcul de la largeur. — 1° *Cas quasi-élastique :*

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon}\right)_{\text{el}} \simeq \int \frac{dt}{2\pi} \left\langle \vec{T}^{*}_{e_\perp} e^{i(V_{cr} + U)t} \vec{T}_{e_\perp} e^{-i(V_{cr} + U)t} \right\rangle e^{i\omega t}.$$

Le signe $\langle\ \rangle$ indique la moyenne thermique. V_{cr} a pour état propre $| n\, \alpha_n \rangle$, $\vec{T}_e$ commute avec V_{cr}. Il vient

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon}\right)_{\text{el}} \simeq \int \frac{dt}{2\pi} \left\langle \vec{T}_{e_\perp}(0) \vec{T}_{e_\perp}(t) \right\rangle e^{i\omega t}.$$

Le second moment $\langle \omega^2 \rangle$ est

$$\langle \omega^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \exp(i\omega t) \left\langle \vec{T}_{e_\perp}(0) \vec{T}_{e_\perp}(t) \right\rangle d\omega\, dt = \frac{\left\langle [\vec{T}_{e_\perp}, U]^2 \right\rangle}{\left\langle \vec{T}^2_{e_\perp} \right\rangle}.$$

En général $\vec{T}_e$ et U ne commutent pas, même pour de petits vecteurs de diffusion. La largeur ne tend pas vers zéro avec k^2 contrairement au résultat obtenu par de Gennes.

2° *Cas inélastique :*

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon}\right)_{n, m} \simeq \sum_{a, b} \Phi_a \left| \left\langle a \left| \vec{T}_{n, m_\perp} \right| b \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - E_b + E_a).$$

Comme $\vec{T}_{n,m}$ contient un opérateur P_n à gauche, $|a\rangle$ est nécessairement un état $|n\,\alpha_n\rangle$ et $\Phi_a = \Phi_n$. Φ_n n'intervient plus dans l'intégration.

Il vient

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon}\right) \simeq \Phi_n \int \frac{dt}{2\pi} \langle\langle \vec{T}_{n,m_\perp}(0)\, \vec{T}_{n,m_\perp}(t) \rangle\rangle\, e^{i(\omega - E_m + E_n)t}$$

et

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\langle\langle [\vec{T}_{n,m_\perp}, U^2] \rangle\rangle}{\langle\langle \vec{T}^2_{n,m_\perp} \rangle\rangle}.$$

La notation $\langle\langle\ \ \rangle\rangle$ signifie une moyenne sur tous les états également peuplés.

Ici encore, $T_{n,m}$ et U ne commutent pas en général; le second moment ne tend pas vers zéro avec k^2.

3. Application au cas du cérium. — Dans le cas de l'ion Ce^{3+} dans un champ cubique, le niveau $J = 5/2$ se scinde en un doublet à la base d'énergie E_1 et un quadruplet d'énergie E_2. Si l'on restreint l'intégrale d'échange aux z premiers voisins sis à la distance b, il vient (pour une poudre)

$$\langle \omega_2 \rangle_{\Gamma_7\Gamma_8} = \langle \omega_2 \rangle_{\Gamma_8\Gamma_7} = \frac{(2\Gamma)^2 z}{6}\left[\frac{25 \times 7 \times 31}{81} - \frac{40}{9}\left(1 - \frac{\sin kb}{kb}\right)\right]$$

$$\begin{aligned}\langle \omega^2 \rangle_{el} = \frac{z}{2}(2\Gamma)^2\, \frac{2\times 5}{9^2}\Big\{ & \left(\frac{25}{2}\right)^2\left(1 - \frac{\sin kb}{kb}\right) e^{-\frac{2E_1}{k_B T}} \\ & + \left[2^6 \times 3^2 + 35^2\left(1 - \frac{\sin kb}{kb}\right)\right] e^{-\frac{2E_2}{k_B T}} \\ & + 2(2\times 11 \times 251 + 17 \times 59)\left(1 - \frac{\sin kb}{kb}\right) e^{-\frac{E_1+E_2}{k_B T}} \Big\} \\ & \times \left(\frac{5}{2}\, e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 13\, e^{-\frac{E_2}{k_B T}}\right)^{-1}.\end{aligned}$$

On remarquera que :

a. le second moment de la raie inélastique, indépendant de la température est pratiquement indépendant du vecteur de diffusion;

b. le second moment de la raie élastique devient au zéro absolu :

$$\langle \omega^2 \rangle_{T=0} = \frac{z}{2}(2\Gamma)^2\left(\frac{25}{9}\right)^2\left(1 - \frac{\sin kb}{kb}\right).$$

Le second moment tend vers zéro comme k^2. Ce comportement provient de ce que les éléments de matrice de $P_1 \vec{J} P_1$ sont proportionnels à ceux d'un moment cinétique $j = 1/2$. La formule de Gennes est applicable.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) S. Odiot et D. Saint-James, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, p. 117; D. Cribier et B. Jacrot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2871.

(2) P. G. de Gennes, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 223.

(3) D. Saint-James, *Thèse de doctorat* (sous presse).

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques des grains fins antiferromagnétiques d'oxyde de chrome* Cr_2O_3. Note de M. **Krishna Gopal Srivastava**, transmise par M. Louis Néel.

Les grains fins antiferromagnétiques ont un comportement magnétique conforme à la théorie développée par L. Néel. Les grains très fins suivent une loi de Curie. Les gros grains ont une susceptibilité constante supérieure à celle du produit massif.

Dans un article précédent nous avions décrit le comportement magnétique de grains fins de substances antiferromagnétiques comme NiO, Fe_2O_3, Cr_2O_3 [1]. Conformément à la théorie développée par L. Néel sur le super-antiferromagnétisme [2], on observe que les grains antiferromagnétiques très fins de l'ordre de 20 Å de diamètre suivent une loi de Curie. Les gros grains de diamètre 2 000 Å environ ont une susceptibilité constante qui est d'environ deux fois plus élevée que celle du produit massif ainsi que le prévoit L. Néel.

Les grains de Cr_2O_3 ont été obtenus par décomposition sous vide d'hydroxyde ou de carbonate de chrome à des températures variées. Les dimensions des grains dépendent de la température et de la durée de décomposition ainsi que le montre le tableau I ci-joint. F. Bertaut a obtenu par la diffraction électronique des raies sur les échantillons les plus fins. Au-dessus de 600 Å on observe des raies très larges aux rayons X. Enfin, on observe directement au microscope électronique les gros grains de Cr_2O_3 de 1000 à 2 000 Å de diamètre.

Tableau I.

Dimensions des grains (Å).	Corps décomposé.	Température de chauffage (°C).	Atmosphère.	Durée du chauffage (h).
20	Hydroxyde	133	Vide	20
50	»	160	»	20
600	Carbonate	250	»	10
1 000	»	800	Air libre	10
2 000	»	1400	» »	6

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique dans un champ de 10 000 Oe entre 20°K et la température ambiante.

La figure 1 résume les résultats obtenus. On observe que les grains relativement gros de l'ordre de 1000 à 2 000 Å ont une susceptibilité constante plus élevée que celle du produit massif. A la température ambiante la susceptibilité moléculaire des grains de 1000 ou 2 000 Å est de $\chi_m = 2\times 1660.10^{-6}$ u. é. m. tandis que celle du produit massif est de $\chi_m = 2\times 980.10^{-6}$ u. é. m. Dans ce cas, ainsi que L. Néel l'a prévu [2],

l'augmentation de susceptibilité est probablement due à un mécanisme de rotation progressive de la direction d'antiferromagnétisme à l'intérieur du grain. En effet, les couches extrêmes sont soumises à un couple rela-

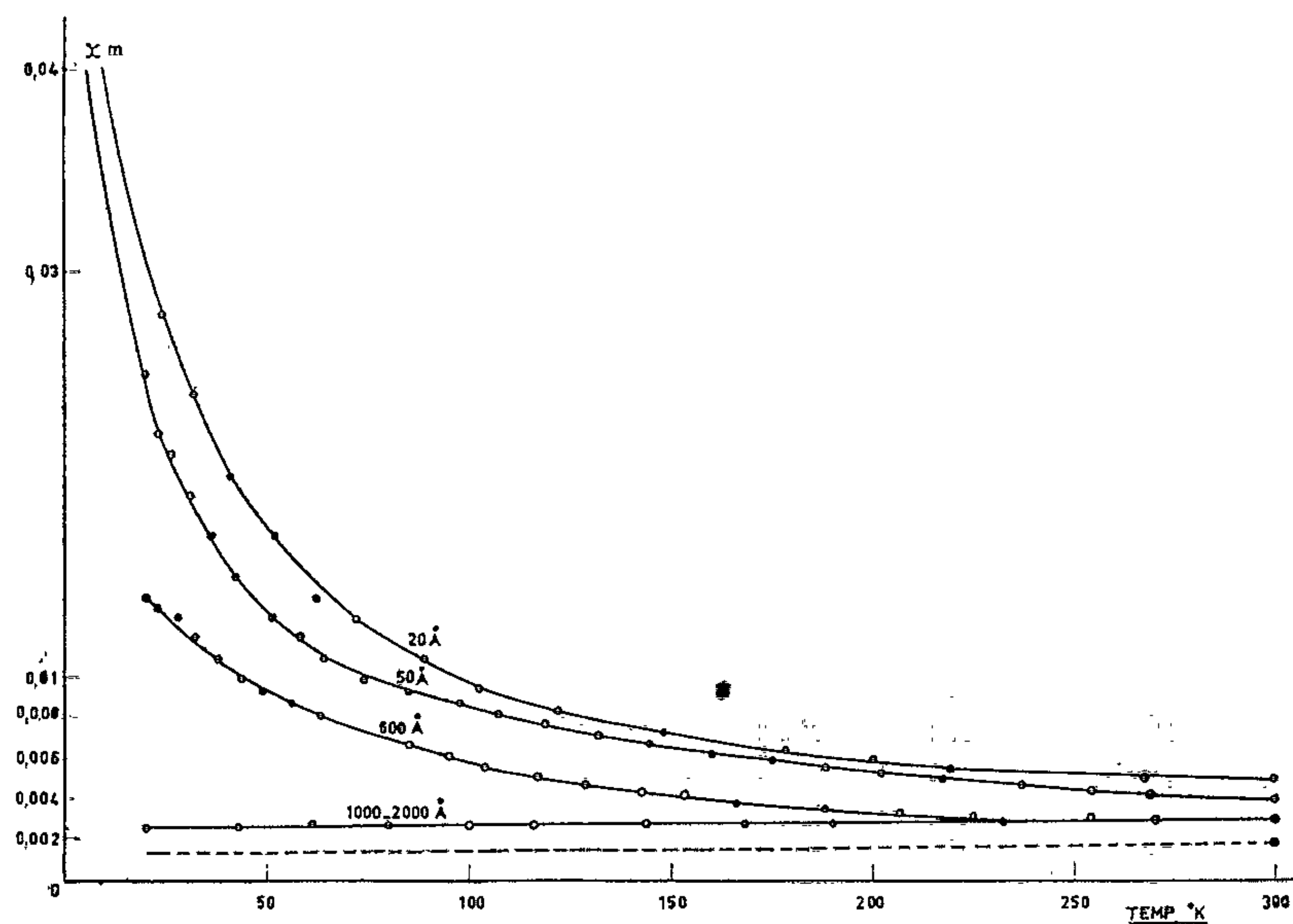


Fig. 1.

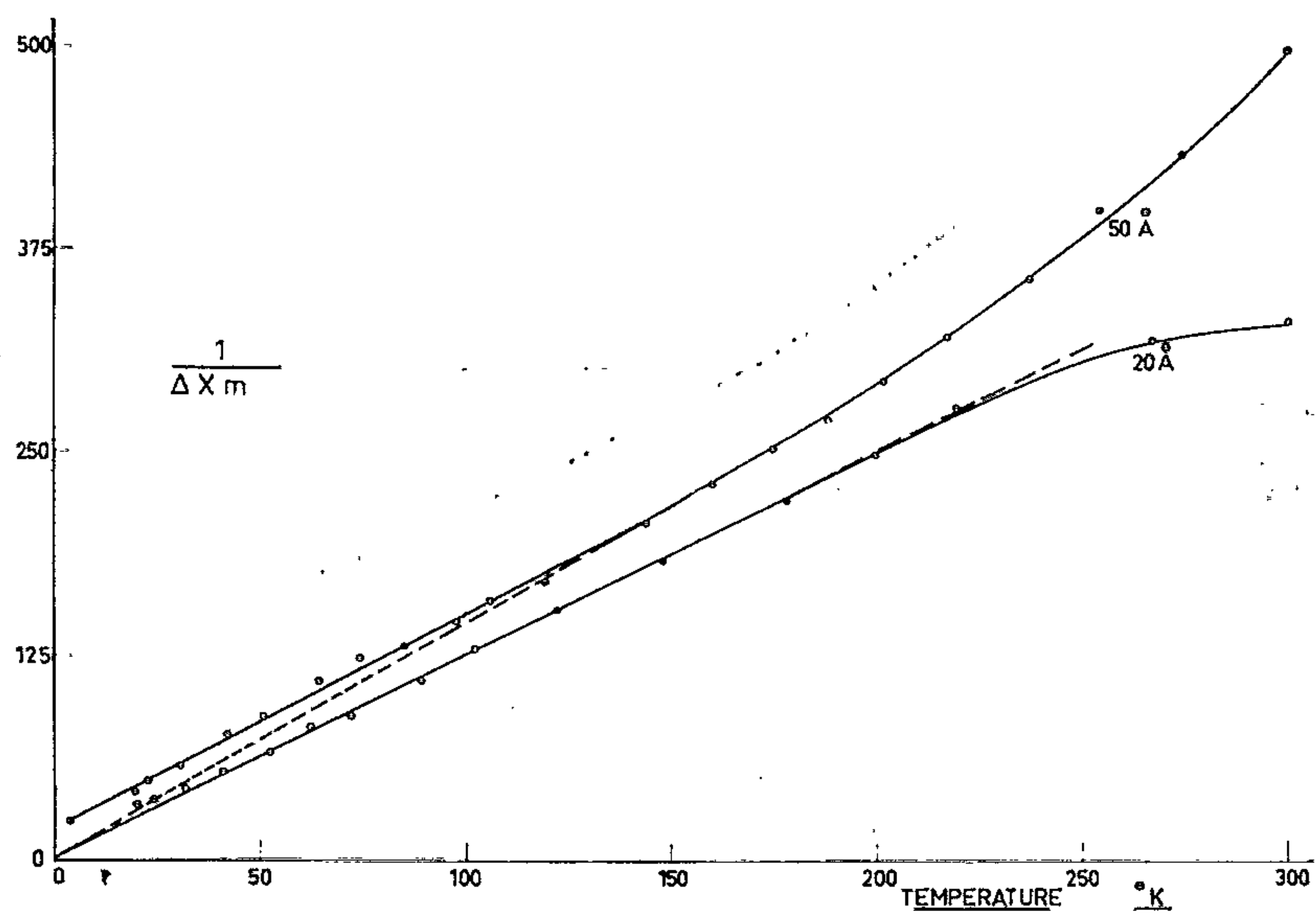


Fig. 2.

tivement élevé, en présence d'un champ magnétique extérieur. Elles tendent à s'orienter dans la direction de ce champ et entraînent dans leur rotation les couches internes. Pour les grains fins la variation de la susceptibilité est différente et rappelle une loi de Curie.

Nous avons porté dans la figure 2 l'inverse de la différence entre la susceptibilité mesurée et celle du produit massif. On observe à basse température une loi de Curie avec une constante de Curie de $C_M = 2 \times 0,40$ pour les grains de 20 Å et de $C_M = 2 \times 0,35$ pour les grains de 50 Å. La constante de Curie moléculaire pour les ions Cr^{+++} est de $C_M = 1,85$ u. é. m.

D'après L. Néel, si nous désignons par p la différence des nombres des atomes magnétiques contenus dans les deux sous-réseaux, la susceptibilité totale des grains fins est égale à la somme de la susceptibilité du produit massif et d'un terme de la forme

$$\chi = \frac{p^2 g^2 j^2 \mu_B^2}{3kT}.$$

Comme la constante de Curie des ions Cr^{+++} est $C_M = [Ng^2 j(j+1)\mu_B^2]/3k$, le rapport des deux constantes de Curie est égal à

$$\frac{\text{C grains fins}}{\text{C massif}} = \frac{p^2}{N}\frac{j}{j+1} = \frac{3}{5}\frac{p^2}{N}.$$

On trouve expérimentalement que $p^2 = 0,31$ N pour les grains de 50 Å; $p^2 = 0,36$ N pour les grains de 20 Å. Ces résultats montrent que la répartition des atomes entre les deux sous-réseaux est plus régulière que la répartition aléatoire qui conduirait à $p^2 = N$.

A basse température on observe une susceptibilité finie compatible avec l'hypothèse d'un blocage thermique du moment des grains.

De plus, la courbe d'aimantation est la même à 4 et 20°K jusqu'à 15 000 Oe. Tous ces faits s'interprètent naturellement si l'on admet l'existence de moments gelés à basse température. On a peu de renseignements sur l'origine d'un tel blocage.

(1) J. Cohen, K. M. Creer, R. Pauthenet et K. G. Srivastava, *International Conference of Magnetism*, Kyoto, Japan, 1961.

(2) L. Néel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4075; 253, 1961, p. 9, 203 et 1286.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le calcul du temps de retard à l'amorçage d'une triode à gaz.* Note (*) de M. **Pham Huu Hiep**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur formule de nouvelles hypothèses concernant le temps d'ionisation des triodes à gaz où il distingue trois parties différentes et il se propose de calculer le temps de retard à l'amorçage dans le cas précis du thyratron 2 D 21. Les résultats calculés sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Différents auteurs distinguent dans le processus d'amorçage de la décharge dans les triodes à gaz deux parties distinctes appelées respectivement temps de retard à l'amorçage et temps d'amorçage proprement dit ou temps de descente de la tension plaque, l'ensemble constituant le temps d'ionisation.

Pour notre part, du moins en ce qui concerne les thyratrons à cathode chaude, il nous a semblé intéressant de distinguer une troisième partie qu'on peut dénommer temps de raccordement (*fig.* 1) durant lequel la tension de décharge se raccorde au palier horizontal de la tension de maintien d'arc. Dans la présente Note, nous nous proposons de calculer le temps de retard à l'amorçage, terme qui est prépondérant dans le temps d'ionisation du thyratron.

C. J. Mullin [1] a émis l'hypothèse que le retard à l'amorçage correspondait à la durée de neutralisation de la charge d'espace qui entoure la cathode par apport d'ions. Cette hypothèse ne nous semble pas justifiée par les résultats expérimentaux obtenus et ceci nous a amené à élaborer une autre théorie suivant laquelle le retard à l'amorçage serait plutôt dû au temps mis par les premiers ions formés par choc électronique pour atteindre la charge d'espace cathodique.

Ces considérations nous ont conduit à tracer la carte des équipotentielles d'ionisation correspondant à la tension d'ionisation du gaz de remplissage du thyratron 2 D 21, c'est-à-dire du xénon, pour une tension anodique moyenne de 300 V et pour différentes tensions positives de grille (*fig.* 2).

Le temps de transit t_r des premiers ions formés par ionisation jusqu'à la cathode (on néglige la distance cathode-charge d'espace) peut se mettre sous la forme $t_r = x_i/\mu E_i$ secondes.

x_i, distance en mètres entre cathode et équipotentielle d'ionisation (*fig.* 3);

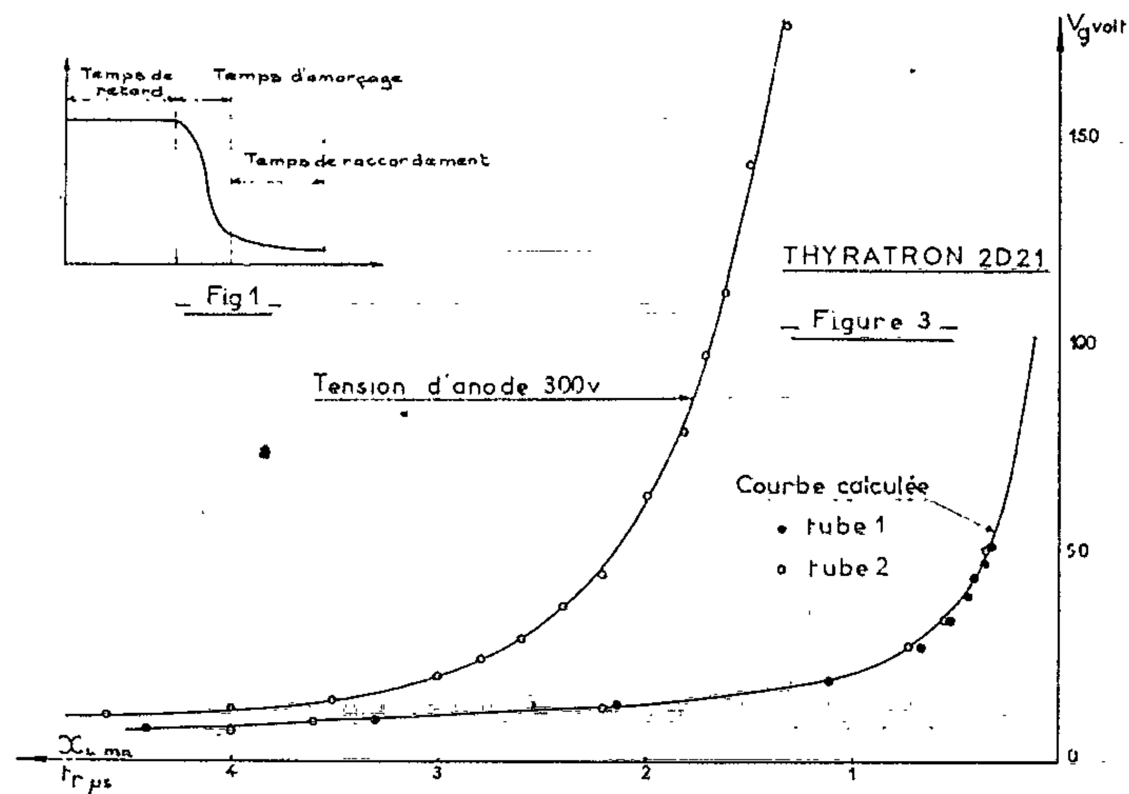
E_i, champ électrique entre cathode et équipotentielle d'ionisation en volts par mètre;

μ, mobilité des ions Xe^+ prise égale à 0,37 $m^2/s.V$ pour une pression du xénon de 0,2 mm Hg et une température de fonctionnement de 80°C [2].

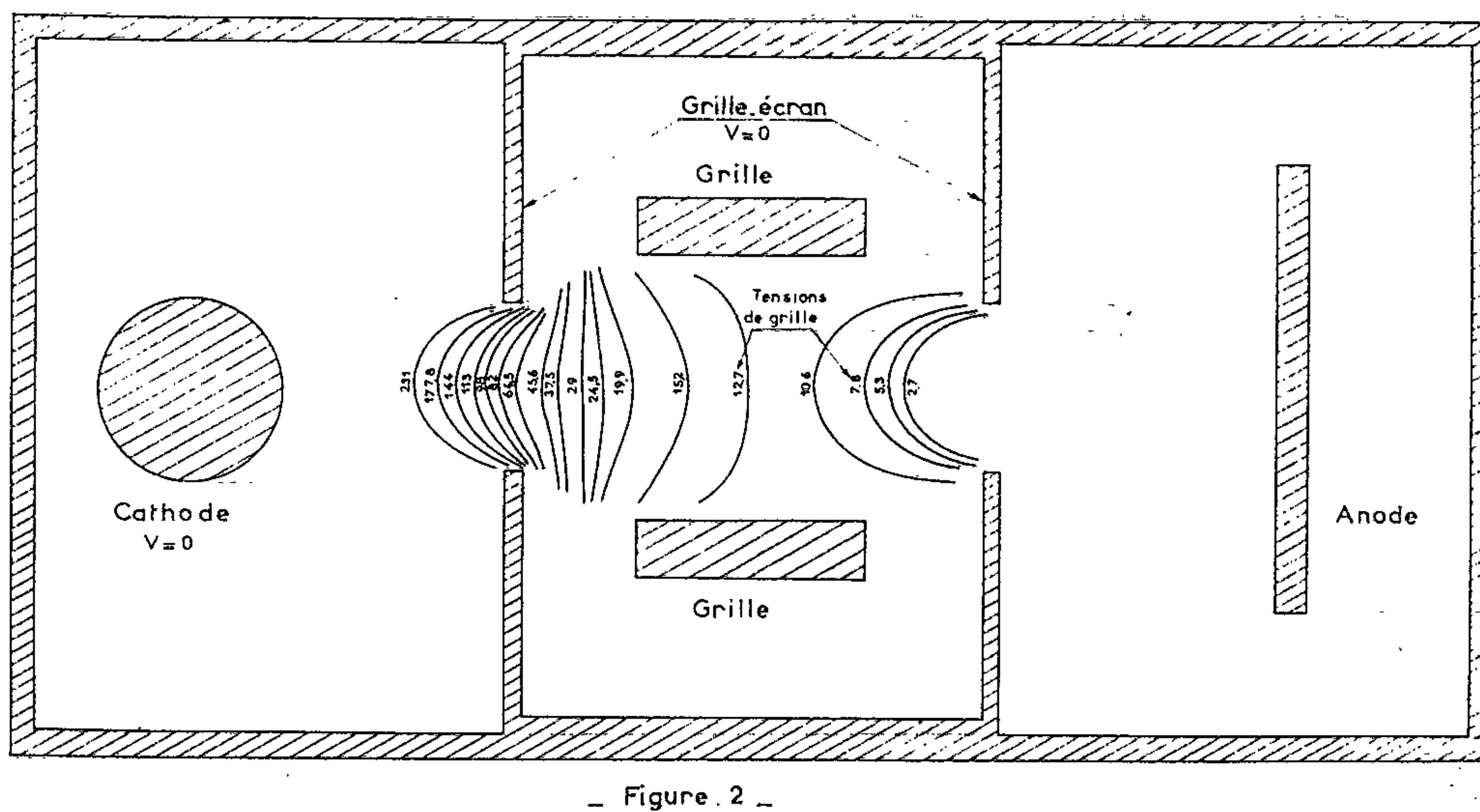
Si l'on suppose un champ E_i uniforme, on aurait

$$E_i = \frac{V_i}{x_i} \quad \text{et} \quad t_r = \frac{\overline{x}_i^2}{\mu V_i},$$

V_i, tension d'ionisation du xénon égale à 12,1 V.



En réalité, la non-uniformité du champ E_i, que nous avons pu constater en étudiant la répartition des équipotentielles pour des tensions appropriées sur les différentes électrodes, surtout pour les faibles valeurs



Répartition des équipotentielles d'ionisation dans le thyratron 2 D 21, pour différentes tensions de grille. Tension d'anode : 300 V.

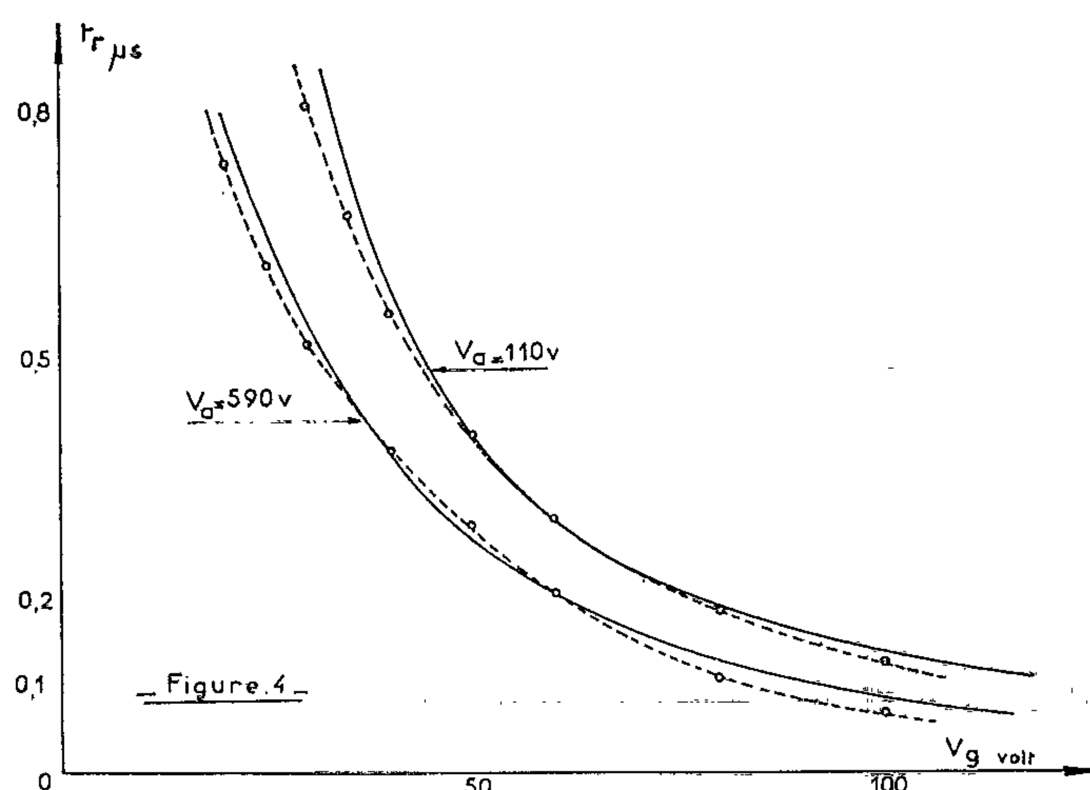
d'impulsions de grille et, d'autre part, le faible trajet (de l'ordre de quelques libres parcours moyens) effectué par les ions Xe^+ aux fortes valeurs d'impulsions de grille, ce qui fausserait dans ces conditions la conception de

mobilité, nous conduisent à prendre à la place de μ le terme $\mu\,(1 + V_g/65)$ déterminé expérimentalement.

En outre, le coefficient d'influence de la tension anodique sur la répartition des équipotentielles d'ionisation a été trouvé, d'après nos observations expérimentales, approximativement égal à $\Delta V_a/\Delta V_g = 40$, c'est-à-dire qu'une variation de 40 V sur l'anode, produit le même effet sur le retard à l'amorçage qu'une variation de 1 V sur la grille de contrôle. D'où la formule finale donnant le temps de retard à l'amorçage :

$$t_r = \frac{\overline{x_i\left(V_g + \dfrac{V_a - 300}{40}\right)}^{2}}{\mu\left(1 + \dfrac{V_g}{65}\right) V_i} \text{ secondes}$$

V_g, dépassement positif de la tension grille; V_a, tension anodique.



La fonction $x_i\,[V_g + (V_a - 300)/40]$ étant déterminée graphiquement sur la carte des équipotentielles d'ionisation, tracées expérimentalement sur papier conducteur.

La figure 3 permet de comparer nos propres résultats expérimentaux avec ceux donnés par le calcul et la figure 4 permet de comparer les résultats expérimentaux trouvés par M. Birnbaum (3) et ceux calculés, ramenés aux tensions anodiques correspondantes.

Les travaux en cours doivent étendre ce calcul à d'autres types de thyratrons et intéresseront également l'étude des autres parties du temps d'ionisation.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) C. J. Mullin, *Phys. Rev.*, 70, nos 5 et 6, 1946.

(2) L. B. Loeb, *Basic Processes of Gaseous Electronics*, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1955.

(3) Birnbaum, *Trans. A. I. E. E.*, 59, 1940.

(*Laboratoire de Génie électrique, Université de Toulouse, 2, rue des Écoles.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la réalisation d'un tube oscilloscopique monocanon permettant l'observation simultanée de deux phénomènes.* Note (*) de MM. **Jean Clot, Jean Lagasse** et **Alain Queau**, transmise par M. Charles Camichel.

L'observation ou l'enregistrement simultané de deux phénomènes sur l'écran d'un tube oscilloscopique présente un grand intérêt. Cette technique se heurte à de nombreuses difficultés quand les deux phénomènes ont des caractéristiques très différentes. Le principe du commutateur électronique devient, dans ce cas, très rapidement inutilisable et seule la mise en œuvre d'un bicanon a été jusqu'à présent, envisagée. Les auteurs montrent que la commutation du faisceau électronique peut également conduire à des résultats intéressants.

La technique utilisée dans la mise en œuvre d'un tube oscilloscopique possédant un seul canon, mais permettant l'enregistrement simultané de deux phénomènes, se rattache au principe de l'oscilloscope à faisceau tournant qui a déjà fait l'objet de publications antérieures ([1]). Ce dispositif n'utilise qu'un seul canon à électrons, conduit à une interaction nulle des faisceaux et rend possible l'emploi de tensions de balayage indépendantes pour les divers phénomènes observés.

La différence essentielle entre le principe évoqué ci-dessus et la réalisation actuelle réside dans le fait que la limitation à deux du nombre de phénomènes observés aidant, une simple commutation remplace la rotation du faisceau.

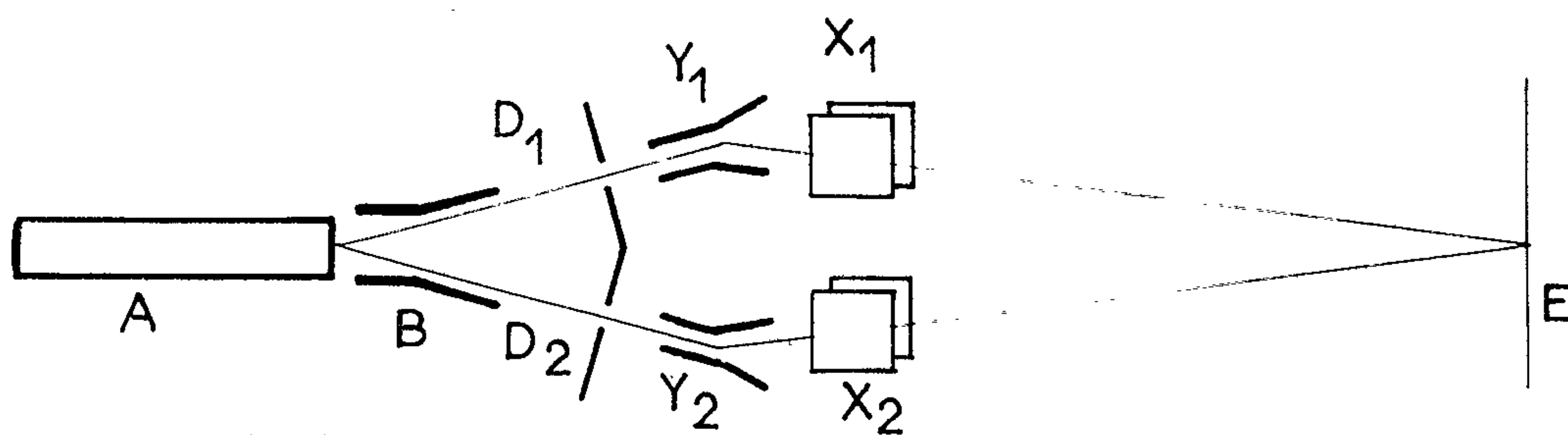


Fig. 1.

Cette simplification entraîne des possibilités technologiques nouvelles et, en particulier, la facilité de mise en place de tout le dispositif optique dans une enceinte scellée.

La figure 1 représente la vue schématique du tube oscilloscopique que nous avons réalisé avec la collaboration des laboratoires de la Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil : La source A est constituée par un canon à électrons de type tout à fait classique qui fournit un faisceau d'électrons soumis à l'action des plaques de commutation B. Les diaphragmes D_1 et D_2 délimitent les deux faisceaux transmis qui traversent ensuite les systèmes X et Y de déviation horizontale et verticale.

L'intérêt de ce dispositif réside, outre les avantages que nous avons signalés plus haut, dans les diverses possibilités qu'il offre vis-à-vis de types de fonctionnement que nous allons successivement énumérer.

Fonctionnement alterné avec découpage des phénomènes. — Le système de commutation B est alimenté par des signaux carrés fournis par un montage multivibrateur piloté par quartz. Le faisceau d'électrons incident

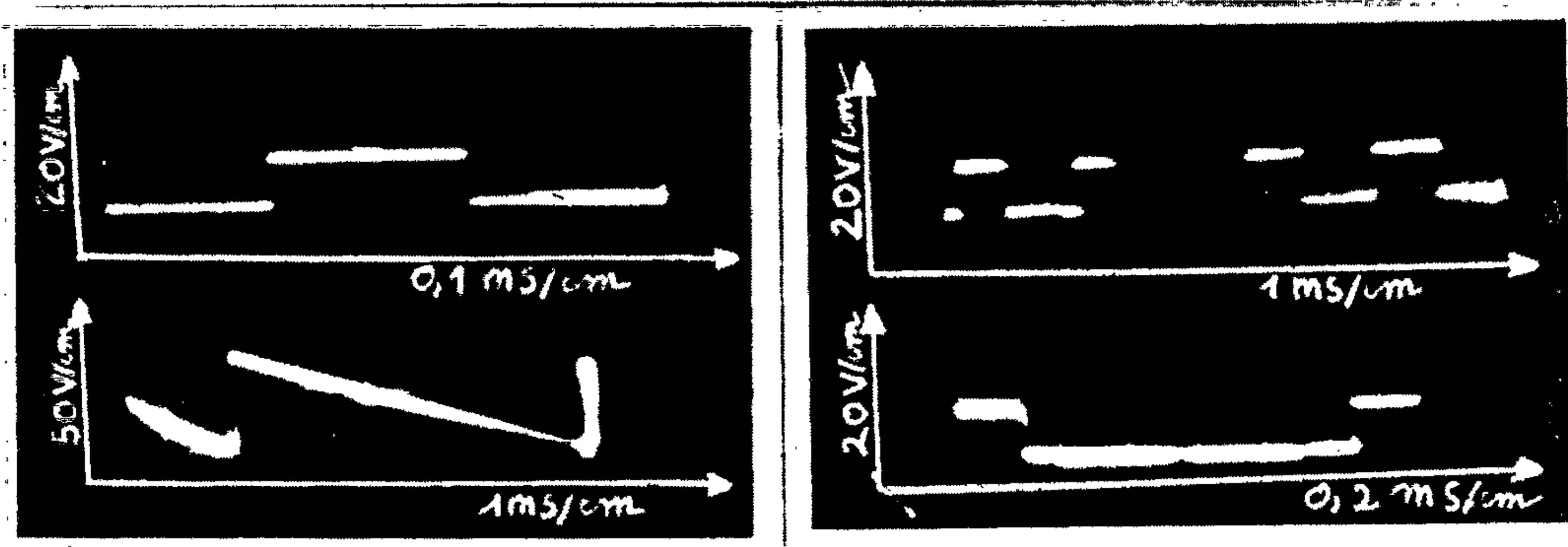


Photo 1. Photo 2.

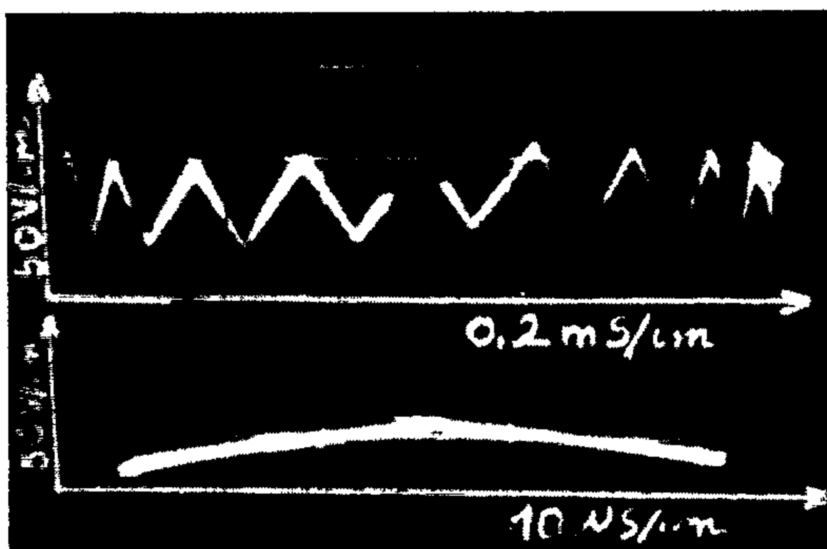


Photo. 3.

Photo 1. — Fonctionnement alterné sans découpage des phénomènes.
Photos 2 et 3. — Fonctionnement en loupe électronique.

passe donc alternativement du diaphragme D_1 au diaphragme D_2 et inversement; les phénomènes appliqués sur les plaques Y_1 et Y_2 de déviation verticale sont découpés à la fréquence du multivibrateur. Ceci présente l'avantage d'assurer un marquage automatique du temps sur l'écran, mais ne permet que l'observation de phénomènes basse fréquence, la fréquence de commutation étant limitée et devant présenter une valeur élevée vis-à-vis de celle des phénomènes eux-mêmes.

Fonctionnement alterné sans découpage des phénomènes. — Le système de commutation B est toujours alimenté par des signaux carrés mais la durée de chaque demi-alternance est maintenant directement propor-

tionnelle aux vitesses de balayage des phénomènes observés respectivement à partir des faisceaux D_1 et D_2.

En d'autres termes, le faisceau incident étant tout d'abord commuté en D_1, par exemple, le phénomène appliqué sur les plaques Y_1 est balayé sur l'écran à la cadence du générateur en dents de scie qui alimente les plaques horizontales X_1. Ce n'est que lorsque ce balayage est terminé que le faisceau incident est commuté en D_2 et permet l'observation, à la cadence du générateur appliqué sur X_2, du phénomène qui alimente les plaques verticales Y_2.

La synchronisation est assurée séparément, par chaque phénomène, sur les bases de temps X_1 et X_2, les vitesses d'inscription étant indépendantes.

Si le marquage automatique du temps est supprimé, il n'y a plus, par contre, comme dans le cas précédent, de limitation en fréquence.

Fonctionnement en loupe électronique. — Dans ce cas, un détecteur de niveau commute le faisceau électronique d'une position à l'autre lorsque la tension de balayage correspondant à la base de temps principale (X_1 par exemple) atteint une valeur préréglée. Le deuxième système de balayage intervient alors et assure l'inscription sur l'écran du phénomène appliqué sur Y_2 qui peut être le même que celui appliqué sur Y_1. Le balayage X_2 terminé, le faisceau incident est à nouveau commuté sur le premier diaphragme et permet de terminer l'observation de la première trace.

Ce type de fonctionnement, bien connu dans les oscilloscopes à deux canons, est surtout intéressant quand on se propose de dilater un détail du phénomène appliqué sur les deux systèmes de déviation.

Les résultats obtenus jusqu'à présent sur une structure cathodique expérimentale sont représentés sur les photographies ci-contre. Mises à part les améliorations qui doivent être apportées à cette structure sous l'angle de l'optique proprement dite, ces résultats s'avèrent très encourageants et permettent d'envisager avec intérêt l'adjonction à un tube monocanon du système de commutation décrit. Cette solution rend le système apte à l'observation ou l'enregistrement de deux phénomènes avec des avantages non négligeables comparativement au commutateur électronique classique agissant sur les plaques de déviation et dont on connaît bien les limitations.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2148; Brevet C. N. R. S., n° 1.162.163, juillet 1956; *Revue Electrotecnica*, 46, n° 7, 1959.

(*Laboratoire de Génie électrique, Université de Toulouse, 2, rue des Écoles.*)

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Amplificateurs paramétriques basses fréquences.* Note (*) de M. **Gérard Marie**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Dans le but d'amplifier des signaux issus d'une cellule infrarouge de basse impédance (30 Ω), dans une bande allant de 5 Hz à 50 kHz, on a réalisé un amplificateur paramétrique « basses fréquences » dont le facteur de bruit est bien inférieur à celui d'un amplificateur à tubes ou à transistors. La réactance modulée utilisée est une inductance à noyau de ferrite polarisé et modulé par des champs orthogonaux aux champs des signaux. Deux types d'amplificateurs sont décrits : l'un ne comporte qu'une inductance modulée, l'autre est du type distribué.

Les amplificateurs classiques, à lampes ou à transistors, sont très mal adaptés à l'amplification de signaux issus d'une source à basse impédance. Pour amplifier les signaux issus d'une telle source avec une bande passante qui exclut l'emploi d'un transformateur d'adaptation, nous avons adopté le principe de l'amplification paramétrique en utilisant comme réactance modulée une inductance à noyau de ferrite polarisé orthogonalement [1]. Ce type de réactance semble le mieux approprié au domaine basse fréquence : les jonctions semi-conductrices présentent des capacités beaucoup trop faibles dans ce domaine, et les inductances saturées classiques (du type employé dans les amplificateurs magnétiques) présentent de l'hystérésis et produisent du bruit, par effet Barkhausen, sous l'influence de la modulation, ce qui les rend impropres à l'amplification à bas niveau.

L'amplificateur paramétrique fonctionne dans les conditions suivantes :

modulation de l'inductance à la fréquence f_p : $L = L_0(1 + k \cos \omega_p t)$;

signaux d'entrée de fréquence f_1 comprise entre f_{min} et f_{max} avec $f_{max} \ll f_p$;

signaux de sortie simultanément sur les fréquences $f_2 = f_p - f_1$ et $f_3 = f_p + f_1$.

Dans une Note précédente [2], nous avons montré qu'un tel amplificateur présentait deux boucles de réaction :

l'une positive de gain : $P = k^2 L_0^2 \omega_1 \omega_2 / 4 r_1 r_2$;

l'autre négative de gain : $P' = k^2 L_0^2 \omega_1 \omega_3 / 4 r_1 r_3$

(r_n représentant la valeur de la résistance en série avec L, à la fréquence f_n), et que les gains de conversion pouvaient s'écrire, en puissance :

$$G_{12} \neq \frac{4 P \omega_2}{\omega_1} = \frac{k^2 L_0^2 \omega_2^2}{r_1 r_2},$$

$$G_{13} \neq \frac{4 P' \omega_3}{\omega_1} = \frac{k^2 L_0^2 \omega_3^2}{r_1 r_3},$$

lorsqu'on avait $P' \neq P$, ce qui est le cas présent. Le gain, en amplitude, après détection synchrone des signaux sur f_2 et f_3, est égal à

$$g = \sqrt{G_{12}} + \sqrt{G_{13}} \neq \frac{2 k L_0 \omega_p}{\sqrt{r_1 r_p}},$$

expression indépendante de f_1 et valable lorsque $f_1 = 0$.

La figure 1 représente le schéma de l'amplificateur. Le condensateur C_0 n'a qu'un rôle de filtrage entre B. F. et H. F. La source B. F. d'entrée, d'impédance ρ, voit en série les inductances L_0 et L', et un affaiblissement de 3 dB est obtenu à la fréquence f_{max} lorsqu'on a

$$(L_0 + L')\,\omega_{max} = \rho \# r_1.$$

Les signaux H. F. de sortie voient en série, outre les inductances L_0 et L', une résistance d'amortissement r_p et une capacité d'accord ramenées par le transformateur. Pour obtenir une bande passante H. F. couvrant de $f_p - f_{max}$ à $f_p + f_{max}$, on doit avoir

$$r_p = (L_0 + L')\,\omega_p \frac{2 f_{max}}{f_p} = 2\rho;$$

d'où le gain optimal, obtenu quand $L' = L_0$: $g = (k/\sqrt{2})\,(f_p/f_{max})$.

Le bruit thermique de la résistance d'amortissement r_p du circuit H. F. se superpose aux signaux de sortie. Par contre, le bruit induit par effet paramétrique ([2]) est très faible du fait de la grandeur du rapport f_p/f_1. On en déduit, en négligeant ce dernier bruit et les pertes des circuits, le facteur de bruit théorique : $F = 1 + 8/g^2$.

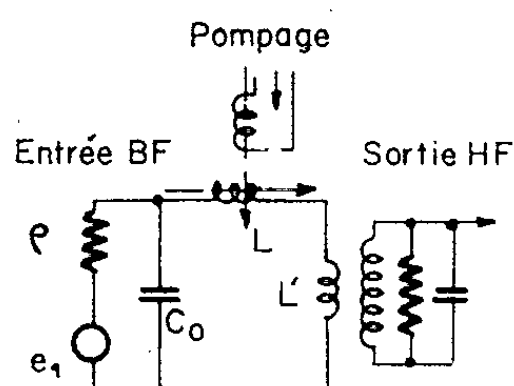


FIGURE : 1

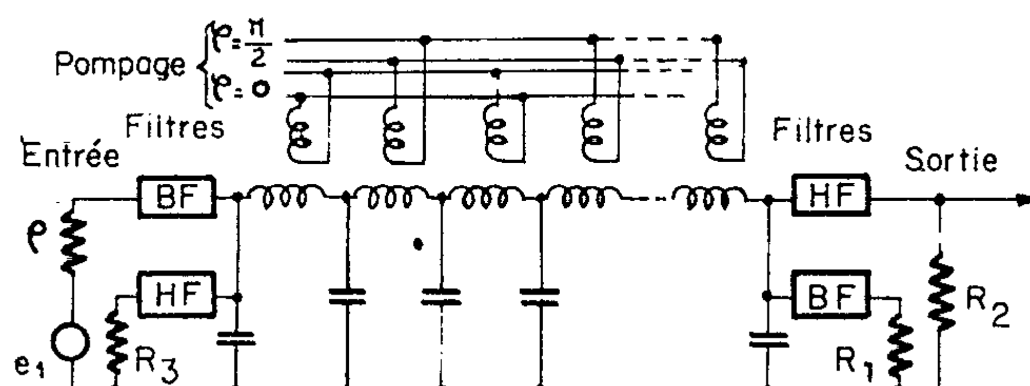


FIGURE : 2

Les caractéristiques de l'amplificateur de la figure 1 sont les suivantes :
inductance à ferrite NiZn, modulée à 2,2 MHz avec un taux $k = 0{,}14$;
bande passante B. F. : 5 Hz-50 kHz; gain voisin de 10 dB (avec $L' < L_0$); facteur de bruit théorique : $F \# 2$ (soit 3 dB); facteur de bruit mesuré : $F \# 3$ (soit 5 dB).

Les origines principales du bruit supplémentaire observé semblent être, d'une part, le bruit Barkhausen, sous l'effet de la modulation, bruit qui ne décroît qu'asymptotiquement avec la polarisation orthogonale, et, d'autre part, le bruit véhiculé par la modulation et qui s'introduit dans le circuit signal par suite de l'imperfection de l'orthogonalité des champs.

Pour permettre la réalisation d'amplificateurs video-fréquences de facteur de bruit moins élevé ou de bande passante plus importante nous avons étudié également un amplificateur paramétrique à ondes progressives, constitué essentiellement par une ligne à retard à inductances

modulées représentée sur la figure 2. Sur cette ligne se propagent, à la même vitesse, des signaux à la fréquence d'entrée f_1 et aux fréquences d'intermodulation f_2 et f_3. La modulation elle-même semble se propager à cette vitesse grâce à un pompage tétraphasé schématisé sur la figure 2, en choisissant comme fréquence de modulation f_p celle pour laquelle le déphasage est de $\pi/2$ par cellule, sur la ligne.

P. K. Tien (3) a étudié les amplificateurs paramétriques à ondes progressives dans deux cas principaux : celui où n'interviennent que les signaux à fréquences f_1 et f_2 : la réaction positive entre ces signaux produit alors une variation exponentielle de leur amplitude le long de la ligne; celui où n'interviennent que les signaux à fréquences f_1 et f_3 : la réaction négative produit alors une variation sinusoïdale de leur amplitude.

Dans notre cas la présence simultanée des signaux à fréquences f_1, f_2 et f_3 entraîne une neutralisation mutuelle des deux réactions et une croissance linéaire des signaux à fréquences f_2 et f_3, ceux à fréquence f_1 restant d'amplitude constante. Le gain g, en amplitude, s'écrit :

$$g = \frac{knf_p}{f_c},$$

n étant le nombre de cellules et f_c la fréquence de coupure de la ligne.

Le bruit thermique de l'amplificateur provient, d'une part, des résistances d'adaptation H. F. de la ligne (R_2 et R_3), comme dans le premier amplificateur, et, d'autre part, de la résistance R_1 qui adapte, en B. F., la sortie de la ligne. Le bruit de R_1 se propage en sens inverse de celui des signaux et n'induit du bruit en sortie que si sa longueur d'onde est grande vis-à-vis de la longueur de la ligne. D'où l'expression approchée du facteur de bruit :

$$F = 1 + \frac{4}{g^2} + \frac{f_p}{nf_{\max}}.$$

Les caractéristiques d'un amplificateur construit sur ce principe sont les suivantes : inductances à ferrite MnZn modulée à 250 kHz avec un taux $k = 0,25$. Nombre de cellules : $n = 24$, bande passante B. F. : 50 kHz; gain de 11 dB; facteur de bruit théorique : 1,5 (soit 1,8 dB); facteur de bruit mesuré : 2,2 (soit 3,5 dB).

Des largeurs de bande bien supérieures sont réalisables. En utilisant des inductances à ferrite NiZn modulées à 2,2 MHz, nous avons pu réaliser une maquette d'amplificateur à 32 cellules couvrant une bande de 500 kHz avec un gain de 10 dB, mais le mode de réalisation de cette maquette ne nous a pas permis de faire des mesures à bas niveau.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) Y. ANGEL et G. A. BOUTRY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 384.

(2) G. MARIE et Y. ANGEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 311.

(3) P. K. TIEN, *J. Appl. Phys.*, 29, n° 9, p. 1321-1331.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Observation d'un déplacement de raie de résonance magnétique causé par des transitions réelles de résonance optique.* Note de M. **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un déplacement de raie de résonance magnétique causé par des transitions réelles de résonance optique vient d'être observé expérimentalement.

La théorie quantique du pompage optique ([1]), ([2]) montre que la lumière utilisée dans toute expérience de pompage optique peut déplacer les niveaux d'énergie. Dans le cas de l'isotope ^{199}Hg, cet effet se traduit par une variation ε de l'écart d'énergie ω_f entre les deux sous-niveaux Zeeman $\pm 1/2$ de l'état fondamental. Avec les notations de ([2]), ε s'écrit

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon'' = \Delta E' \left(A_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - A_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \right) + \frac{B^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}}{T_p} \cdot \frac{\Gamma(\omega_e - \omega_f)}{\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2}. \quad (1)$$

Le premier terme ε' représente l'effet des transitions « *virtuelles* » de résonance optique induites par le faisceau excitateur : Il a été mis en évidence dans une expérience ([3]), désignée dans la suite par A. Les conditions dans A étaient telles que ε'' soit nul, et le déplacement observé était dû uniquement à ε' (élimination des transitions réelles, ce qui rend infini T_p, temps moyen entre photons).

La deuxième terme ε'' représente l'effet des transitions « *réelles* » de résonance optique sur les niveaux d'énergie. La présente communication décrit une nouvelle expérience, (expérience C) dont le but est de mettre cet effet en évidence. A l'inverse de A, les conditions de C sont choisies en sorte que ε' soit nul : Les fréquences optiques excitatrices coïncident avec les fréquences de résonance, ce qui rend $\Delta E'$ nul; par surcroît, la direction du faisceau lumineux, perpendiculaire au champ statique H_0, est telle que les deux sous-niveaux $\pm 1/2$ seraient également affectés par les transitions virtuelles ($A_{1/2\,1/2} = A_{-1/2\,-1/2}$).

L'expérience C fait suite à une expérience ([4]) (expérience B) qui a permis de prouver que l'aimantation transversale ne se perdait pas entièrement au cours du cycle de pompage. Ceci permet de se faire une image physique simple de ε'' : Lorsque la fraction de l'aimantation transversale qui s'est conservée au cours du cycle de pompage retourne à l'état fondamental, elle a acquis, par suite de son passage dans l'état excité (où elle a tourné autour de H_0 avec la pulsation ω_e et non plus ω_f) un déphasage de l'ordre de $(\omega_e - \omega_f)/\Gamma$ par rapport à l'aimantation qui n'a pas participé au cycle et qui est restée dans l'état fondamental. Le cycle de pompage se reproduisant constamment au cours du temps, il s'ensuit que, dans l'état fondamental, la rotation de l'aimantation globale est accélérée ou retardée suivant que $\omega_e - \omega_f$ et ω_f sont de même signe ou non. La variation de ε''

avec le champ (variation qui n'existe pas pour ε') résulte du produit de deux facteurs variant en sens inverse : le déphasage qui croît comme $(\omega_e - \omega_f)/\Gamma$; la conservation de l'aimantation qui décroît comme $\Gamma^2/[\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f^2)]$ (4). On peut considérer qu'il existe une certaine analogie entre l'effet décrit ici et la rotation du plan de polarisation accompagnée d'étalement dans l'expérience de Hanle (5).

Le dispositif expérimental de C est exactement le même que celui de B et a déjà été décrit (4). On trace des courbes de résonance magnétique en régime statique et l'on étudie l'effet de l'intensité du « deuxième faisceau » sur la position de la résonance. La détection se fait à l'aide de la modulation de l'absorption du deuxième faisceau.

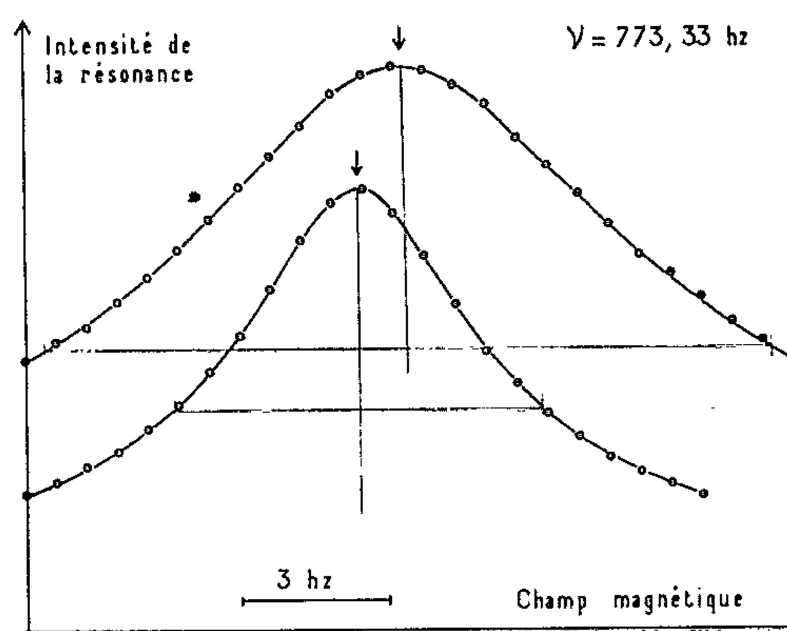


Fig. 1.

La figure 1 montre un exemple des courbes expérimentales obtenues. La composante hyperfine utilisée est la composante $F = 1/2 \leftrightarrow F = 3/2$. La courbe de droite correspond à une intensité lumineuse I (la plus grande possible) pour le deuxième faisceau, la courbe de gauche à l'intensité lumineuse 1/5. (Tous les autres paramètres physiques sont les mêmes pour les deux courbes.) Plusieurs faits sont à noter : le deuxième faisceau élargit la raie de résonance; ceci est dû au caractère réel des transitions qu'il induit. (Un tel élargissement n'existe pas dans l'expérience A car le deuxième faisceau induit alors des transitions virtuelles.) La raie de résonance est déplacée vers les champs forts, ce qui correspond à un ralentissement de la pulsation ω_f ; le signe de ε'' est donc correct car dans le cas de l'isotope ^{199}Hg, $\omega_e - \omega_f$ et ω_f sont de signes contraires. Par une mesure de transitoire identique à celles effectuées dans B, on peut mesurer en valeur absolue T_P et prévoir ainsi grâce à la formule (1), la valeur théorique de l'écart entre les deux courbes; cette valeur calculée est représentée sur la figure 1 par l'écart entre les deux flèches et est en très bon accord avec la valeur observée.

Nous nous sommes assurés que ε'' était proportionnel à l'intensité lumineuse I (*fig.* 2). La variation de ε'' avec le champ magnétique (ω_f) a été

étudiée pour chacune des deux composantes hyperfines et confirme les prévisions théoriques : Les courbes de la figure 3 sont calculées à partir de la formule (1), les points sont les points expérimentaux. Il est à noter que les abscisses des maximums des deux courbes, indiqués sur la figure par des flèches sont dans un rapport 2, ce qui correspond bien au rapport 2 existant entre les facteurs de Landé des deux niveaux hyperfins de l'état excité.

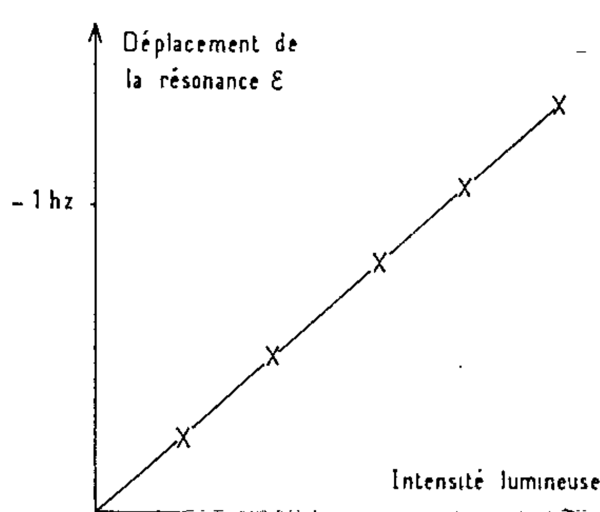


Fig. 2.

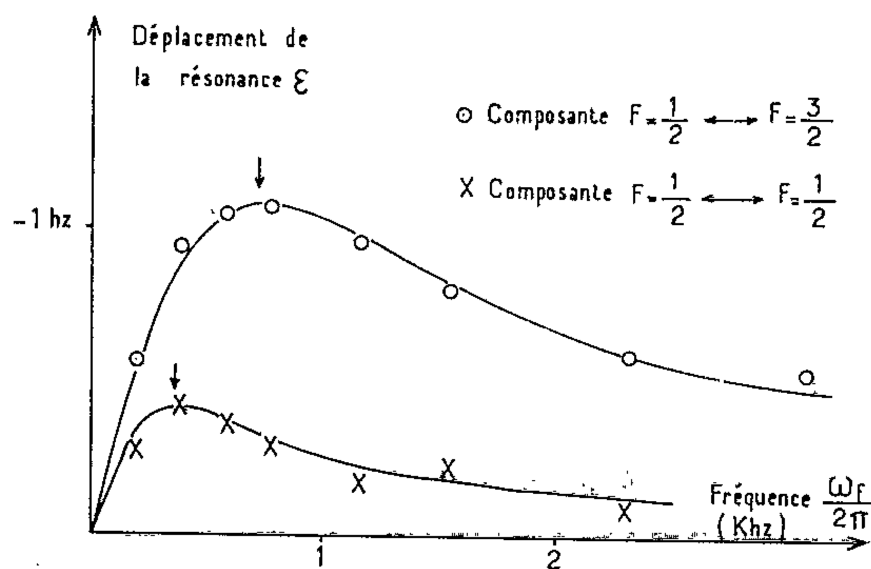


Fig. 3.

Enfin, nous avons étudié l'effet de la polarisation, lié dans la formule (1) au terme $B^{1/2-1/2}_{1/2-1/2}$. Les déplacements observés en polarisation π ou σ, ou en lumière naturelle pour chacune des deux composantes hyperfines concordent avec les valeurs théoriques. En particulier, pour la composante $F = 1/2 \leftrightarrow F = 1/2$ en polarisation σ, le déplacement est nul conformément à la théorie.

(1) J. P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 93 et 255.
(2) J. P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 329 et 443.
(3) C. COHEN-TANNOUDJI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 394.
(4) C. COHEN-TANNOUDJI, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2662.
(5) J. BROSSEL, *Quantum Electronics*, II, Columbia University Press (sous presse).

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Détermination théorique de la constante d'écran magnétique associée aux protons de la molécule de méthane.* Note de M[lle] **Françoise Cabaret**, MM. **Jean-René Didry** et **Jean Guy**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre de l'approximation des produits simples d'orbitales moléculaires pour représenter les fonctions propres électroniques non perturbées des molécules, nous avons pu déterminer la valeur théorique de la constante d'écran $\bar{\sigma}$ du méthane (résonance protonique), à l'aide des quadratures précédemment établies pour aboutir à ces constantes. Le résultat numérique obtenu ($27,64.10^{-6}$) est toutefois assez nettement inférieur (12 % environ) à la valeur de $30,9.10^{-6}$ considérée comme probable après discussion et interprétation des mesures expérimentales.

1. Il a été précédemment établi (¹) que le calcul de la constante d'écran magnétique $\bar{\sigma}$ devait pouvoir se faire par additivité à partir des constantes partielles $\bar{\sigma}_k$, soit

$$\bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\Phi_{k0}^2\,\vec{r}\left[2\vec{r} - \overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{G}_k\right]}{r^3}\,d\tau, \qquad (1)$$

où Φ_{k0} représente la $k^{\text{ième}}$ orbitale normée, $\vec{r}$ le vecteur-position pris à partir du point où l'on veut calculer $\bar{\sigma}_k$, cependant que $\vec{G}_k$ doit satisfaire à une équation aux dérivées partielles (¹) dont les solutions rigoureuses ne peuvent malheureusement être atteintes que dans un petit nombre de cas particuliers.

Toutefois, il semble pratiquement raisonnable de remplacer les $\vec{G}_k$ rigoureux par des formes analytiques simples préalablement ajustées, par analogie avec le procédé employé avec succès pour les susceptibilités diamagnétiques (²) et l'équation (1) prend alors la forme, dans le cas des orbitales de type σ :

$$\bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\Phi_{k0}^2\left[2\vec{r}.\vec{r}' - \lambda(xx' + yy' - 2zz')\right]}{r^3}\,d\tau. \qquad (2)$$

[Axe Oz parallèle à la liaison; x, y et z sont les composantes de $\vec{r}$; x', y' et z' repèrent le point courant M à partir du centre de gravité électronique O′ de l'orbitale; λ est le paramètre ajusté par la méthode de variation en posant $G_x = \lambda y'z'$, $G_y = -\lambda z'x'$, $G_z = 0$ pour l'origine coïncidant avec O′ (³).]

2. Nous nous sommes proposés d'appliquer la relation (2) au calcul de $\bar{\sigma}$ pour le méthane, ce qui implique les déterminations suivantes :

a. Contribution des deux électrons 1s *du carbone, pour lesquels*

$$\Phi_0 = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r} \qquad \textit{avec} \quad \alpha = \frac{5,70}{a_0}.$$

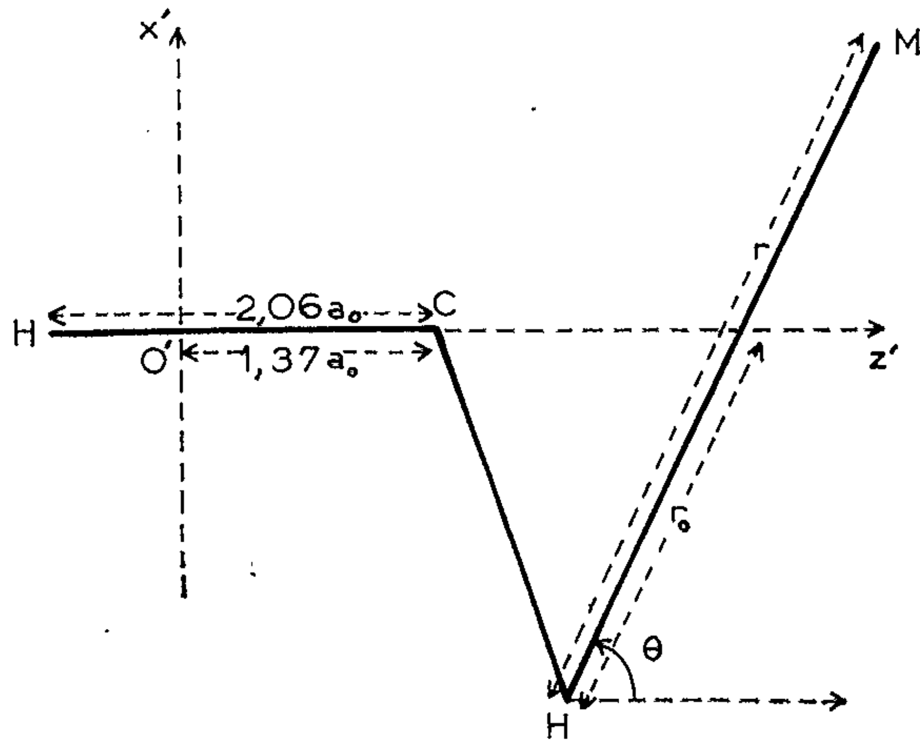
Ce problème, relatif à une distribution à symétrie sphérique, a été résolu de manière rigoureuse (⁴) et conduit à la valeur négligeable de $3,14.10^{-13}$.

b. Contribution de la liaison σ à laquelle appartient le proton étudié. — La valeur numérique peut encore être atteinte par voie analytique ([5]) pour

$$(3)\qquad \Phi_0 = \mathrm{N}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha^5}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_{\mathrm{C}}\, e^{-\alpha r_{\mathrm{C}}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_{\mathrm{C}} \cos\theta_{\mathrm{C}}\, e^{-\beta r_{\mathrm{C}}} + \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r_{\mathrm{H}}}\right],$$

avec $\alpha = 2{,}98/a_0$, $\beta = 1{,}62/a_0$, une distance internucléaire $\mathrm{R_{CH}} = 2{,}06\, a_0$, valeurs entraînant $\lambda = -0{,}252$ cependant que la distance séparant O′ du carbone doit être fixée à $1{,}37\, a_0$. On trouve de cette façon $24{,}89 . 10^{-6}$.

c. Contributions des trois liaisons C—H *auxquelles n'appartient pas le proton étudié.* — Il n'existe plus de résolution analytique simple de l'intégrale triple (2), mais la symétrie de révolution de la fonction Φ_0 autour



de la liaison permet de réduire (2) à une intégrale double. Choisissant $x'O'z'$ comme le plan défini par le proton étudié et la liaison et repérant le proton par les coordonnées $\mathrm{X} = -1{,}942\, a_0$ et $\mathrm{Z} = 2{,}056\, a_0$ prises par rapport à O′, on a

$$(4)\quad \bar{\sigma} = \frac{e^2}{6mc^2}\int_0^{\pi} d\theta \int_{r_0}^{\infty} x'\Phi_0^2 \left\{ \frac{(8-4\lambda)x'(x'-\mathrm{X}) + (8+8\lambda)z'(z'-\mathrm{Z}) - (4-2\lambda)r^2}{r^2 + 4\mathrm{X}x'} \times \mathrm{E}\left(-\frac{4\mathrm{X}x'}{r^2}\right) + (4-2\lambda)\,\mathrm{K}\left(-\frac{4\mathrm{X}x'}{r^2}\right)\right\} dr,$$

où $\mathrm{K}(k^2)$ et $\mathrm{E}(k^2)$ désignent les intégrales elliptiques complètes, soit

$$(5)\qquad \mathrm{K}(k^2) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - k^2\sin^2\varphi)^{-\frac{1}{2}} d\varphi, \qquad \mathrm{E}(k^2) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - k^2\sin^2\varphi)^{\frac{1}{2}} d\varphi$$

cependant que les indications de la figure permettent de caractériser les variables et le domaine plan d'intégration.

La valeur de (4) a été obtenue en effectuant numériquement l'intégration par rapport à r (pas égal à $0{,}5\, a_0$) pour divers θ, en se servant de tables de K et E ([6]). Ensuite, compte tenu des pas choisis pour l'inté-

gration par rapport à θ (10 à 20°), on trouve une contribution à $\bar{\sigma}$ de $2,75.10^{-6}$ pour les six électrons.

3. Par addition des contributions précédentes,

$$\bar{\sigma} = 24,89.10^{-6} + 2,75.10^{-6} = 27,64.10^{-6}. \quad (6)$$

Il devient possible de comparer cette valeur aux résultats expérimentaux, le déplacement chimique de la raie protonique de CH_4 paraissant se situer à $+ 4,2.10^{-6}$ par rapport à H_2 [7]. Si l'on admet la valeur de $26,7.10^{-6}$ [8] pour la constante d'écran absolue de H_2, le $\bar{\sigma}$ expérimental du méthane se situerait à $30,9.10^{-6}$, soit environ 12 % au-dessus de $27,64.10^{-6}$. Cette concordance acceptable ne peut toutefois être considérée comme entièrement satisfaisante. Remarquons néanmoins que la donnée $\Delta\sigma = \bar{\sigma}_{\text{méthane}} - \bar{\sigma}_{\text{hydrogène}} = + 4,2.10^{-6}$ n'est peut-être pas exempte de toute critique, car nous n'avons pu relever dans la littérature aucune mention d'une comparaison directe de ces deux gaz. Ce $\Delta\sigma$ apparaît, en effet, comme déduit de la seule mesure de Thomas [9] (H_2 par rapport à l'eau) effectuée sur des échantillons d'hydrogène de volume assez important. Afin de se faire une opinion définitive sur l'écart réel existant entre la constante d'écran calculée et celle mesurée pour le méthane, une détermination expérimentale directe de $\Delta\sigma$ apparaît donc comme très souhaitable.

(1) J. GUY et F. CABARET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2854; *cf.* également M. J. STEPHEN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 242, 1957, p. 264.

(2) J. TILLIEU, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 471 et 631; J. R. DIDRY, F. CABARET et J. GUY, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(3) J. R. DIDRY et J. GUY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 422.

(4) J. GUY, F. CABARET et J. R. DIDRY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1296.

(5) J. GUY, A. SALES et J. R. DIDRY, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(6) *Handbook of Chemistry and Physics*, 1958, p. 227; *Tables of the complete and incomplete elliptic integrals*, Cambridge University Press, 1934.

(7) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw Hill, 1959, p. 90.

(8) N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 699; G. F. NEWELL, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 476.

(9) H. A. THOMAS, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 901.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris* et *Groupe de Chimie théorique de l'École Polytechnique*.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Dispersion et absorption de l'eau et de quelques alcools saturés aliphatiques, dans le proche infrarouge.* Note (*) de Mlle **Janine Dayet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons utilisé une méthode interférométrique pour mesurer entre 1,8 et 6 μ, les indices de réfraction de l'eau et de quelques alcools saturés aliphatiques. Avec ces déterminations, il devient possible, au moyen d'expressions déduites de la formule de dispersion de Ketteler-Helmholtz, de calculer les intensités de bandes d'absorption correspondant aux vibrateurs OH et CH_3.

1. La méthode interférentielle, avec laquelle ont été mesurés les indices de réfraction n de divers liquides, comprend essentiellement l'usage d'une petite cuve à faces de germanium, séparées par des cales de diverses épaisseurs, qui sert d'interféromètre. L'indice de réfraction élevé du germanium dans l'infrarouge ($n \simeq 4$) améliore considérablement le contraste des franges, pour une même précision de réglage dans le parallélisme des lamelles. En recourant à un spectrographe à double faisceau, cette technique permet alors, en s'approchant très près du centre des bandes, d'étudier des corps plus absorbants que ceux auxquels la méthode interférentielle avait été appliquée auparavant ([1]).

La précision, dans la mesure des indices de réfraction, atteint environ $5 \cdot 10^{-3}$ à 20° C, ce qui rend inutile une spécification plus exacte de cette température. Nos résultats se montrent en accord, dans une zone spectrale commune (1,8 à 3 μ) avec des mesures antérieures effectuées au moyen d'une méthode différente ([2]).

2. Les figures 1, 2, et 3 indiquent l'existence d'une région de dispersion anormale aux environs de 3 μ. Elle correspond, d'une part, à la bande de vibration de valence OH à 3 μ pour l'eau et les alcools, et, d'autre part, à la bande de vibration de valence CH à 3,4 μ pour les alcools. Nous n'avons pu séparer ces deux bandes que pour les alcools tertiobutylique et tertioamylique, à cause de leurs anomalies moins fortes que celles des autres alcools de la série, probablement consécutives à un état d'association intermoléculaire moins prononcé.

3. Des courbes de dispersion, on peut déduire une valeur de l'intensité d'absorption, suivant un principe précédemment exposé ([3]), ([4]). Pour déterminer séparément les intensités des bandes CH et OH des alcools, nous avons repéré d'abord, dans nos conditions expérimentales, la position du centre de chacune des bandes (*voir* tableau).

Suivant le cas, nous avons utilisé des méthodes quelque peu différentes pour déterminer l'intensité A des bandes d'absorption.

Des formules de Ketteler-Helmholtz, nous déduisons l'expression suivante

pour une bande ayant son maximum à la fréquence ν_0, avec un indice n_0 que l'on aurait en l'absence de cette bande :

$$n - n_0 = \frac{A}{2\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)}.$$

Au voisinage du centre de la bande :

$$n - n_0 = \frac{A}{4\pi^2\nu_0(\nu_0 - \nu)}.$$

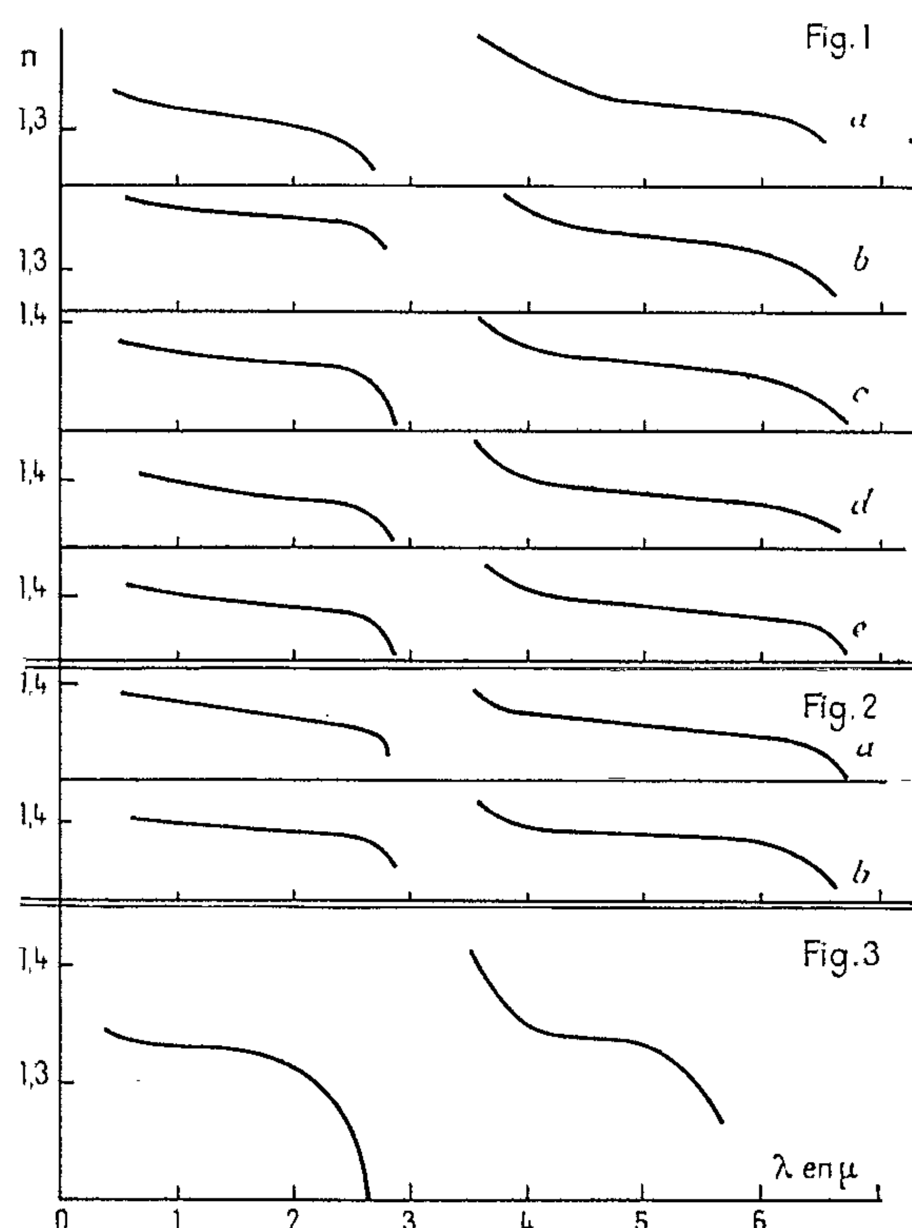


Fig. 1. — *a*, alcool méthylique; *b*, alcool éthylique; *c*, alcool isopropylique; *d*, alcool *n*-butylique; *e*, alcool iso-amylique.

Fig. 2. — *a*, alcool tertiobutylique; *b*, alcool tertioamylique.

Fig. 3. — Eau.

Eau. — Nous ne pouvons négliger les anomalies de dispersion, relatives aux bandes de 4,7, 6,1 et 12 μ, et nous devons ajouter un terme supplémentaire pour en tenir compte :

$$n - n_0 = \frac{A_1}{2\pi^2(\nu_1^2 - \nu^2)} - \frac{A_3}{2\pi^2\nu^2},$$

en supposant que toutes les bandes, de longueur d'onde supérieure à 3 μ, possèdent une intensité globale A_3 et une fréquence négligeable vis-à-vis de ν. Cette méthode conduit, à l'aide de trois points, à résoudre un système linéaire de trois équations à trois inconnues.

Alcools méthylique, éthylique, isopropylique, n-butylique, tertiobutylique, isoamylique, tertioamylique. — Nous avons posé :

$$n - n_0 = \frac{A_1}{2\pi^2(\nu_1^2 - \nu^2)} + \frac{A_2}{2\pi^2(\nu_2^2 - \nu^2)}.$$

Le premier terme se rapporte à la bande OH et le deuxième à la bande CH. L'influence des autres bandes, plus éloignées que dans le cas de l'eau, reste faible, et nous n'avons pas ajouté de terme en A_3. Nous pouvons calculer A_1 et A_2 par approximations successives.

4. Les résultats des mesures d'intensité se trouvent résumés dans le tableau suivant :

	Bande OH.		Bande CH.	
	λ_1 (μ).	A_1 (cm^{-2}).	λ_2 (μ).	A_2 (cm^{-2}).
Eau	2,94	45 .10^5	–	–
Alcool méthylique	3,04	27 »	3,45	14 .10^5
» éthylique	3,03	22 »	3,46	8,7 »
» isopropylique	3,02	11 »	3,44	6,7 »
» *n*-butylique	3,03	8,5 »	3,455	7,0 »
» tertiobutylique	2,99	8,3 »	3,44	2,8 »
» isoamylique	3,025	11 »	3,45	5,1 »
» tertioamylique	2,97	5,7 »	3,43	3,8 »

L'examen de ce tableau nous montre que, *d'une manière générale, les intensités* A_1 *et* A_2 *des deux bandes* OH *et* CH *décroissent lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente et, à nombre d'atomes de carbone constant, décroissent lorsque la ramification de la chaîne augmente.* Toutefois, ce résultat, pour être certain, nécessiterait le calcul des intensités pour un plus grand nombre de composés.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. VINCENT-GEISSE et J. LECOMTE, *Revue d'Optique*, 37, n° 6, 1958, p. 295-305.

(2) J. VINCENT-GEISSE, *J. Phys. Rad.* 9, 1948, p. 175-176.

(3) R. E. KAGARISE, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1258.

(4) J. VINCENT-GEISSE et J. A. LADD, *Spectrochimica Acta*, 17, 1961, p. 627-633.

(Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption des cyanures complexes à l'état cristallin dans l'infrarouge lointain. Ferro- et ferricyanure de potassium.* Note de MM. **Vincenzo Lorenzelli** et **Pierre Delorme**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a mesuré entre 45 et 150 μ le spectre infrarouge de cyanures complexes hexacoordonnés du fer bivalent et trivalent. Les résultats sont discutés et les fréquences attribuées en tenant compte de l'abaissement, dans le cristal, de la symétrie primitive O_h de l'ion complexe libre et de la présence de plusieurs molécules dans la maille élémentaire.

A. Les spectres d'absorption infrarouge (dans la région $\lambda < 50\ \mu$) et de diffusion de cyanures complexes : $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ et $K_3[Fe(CN)_6]$ ont fait l'objet de nombreux travaux ([1]), ([2]). Nous avons prolongé les spectres de ces composés, à l'état solide, jusqu'à 150 μ environ, à l'aide d'un petit spectromètre à réseau échelette (8 traits/mm).

Les produits, ont été purifiés par cristallisation. Le ferrocyanure anhydre s'obtient à partir du sel hydraté, par chauffage à 160-180°C pendant 24 h : un tel traitement élimine complètement l'eau de cristallisation ([3]). Les spectres se mesurent avec des pastilles, obtenues par compression, d'un mélange de poudre de polythène et du composé finement broyé : ils sont représentés sur la figure 1.

B. On peut prévoir, dans notre région, au moins une bande d'absorption, due à une oscillation de l'ion complexe $[M(CN)_6]^{-x}$, active en infrarouge et correspondant à une variation des angles $\widehat{CMC}$.

Mais la situation dans le cristal est beaucoup plus compliquée ([1]). Pour le cas du ferrocyanure de potassium, le mieux étudié, les travaux de Pospelov et Zhadnov ([4]) donnent des éléments pour considérer que le composé à l'état cristallin peut exister en deux variétés, l'une monoclinique, selon le groupe C_{2h}^6, avec 4 mol dans la maille élémentaire, et l'autre quadratique, selon le groupe C_{4h}^6 avec 8 mol par maille. Sans entrer ici dans les particularités des cessations de dégénérescence et des couplages produits par l'abaissement de la symétrie primitive O_h de l'ion libre et par la présence de plusieurs molécules par maille, nous faisons simplement remarquer que, dans les deux cas, le dénombrement conduit, pour les vibrations triplement dégénérées de tout type, à la présence finale d'au moins une composante active dans le spectre infrarouge.

Dans notre région, on peut donc s'attendre à retrouver, outre la fréquence ν_8 de type F_{1u}, active même dans l'ion libre, les deux fréquences $\nu_{11}(F_{2g})$ et $\nu_{13}(F_{2u})$, dont la première est active seulement en Raman et la deuxième inactive en Raman et en infrarouge dans l'ion libre. La numérotation que nous utilisons correspond à celle de N. J. Hawkins et al. ([5]). Ces vibrations, qui intéressent particulièrement

les déformations des angles C-Fe-C et doivent donc avoir une fréquence basse, sont représentées sur la figure 2.

Les mêmes conclusions sont valables pour le ferricyanure de potassium,

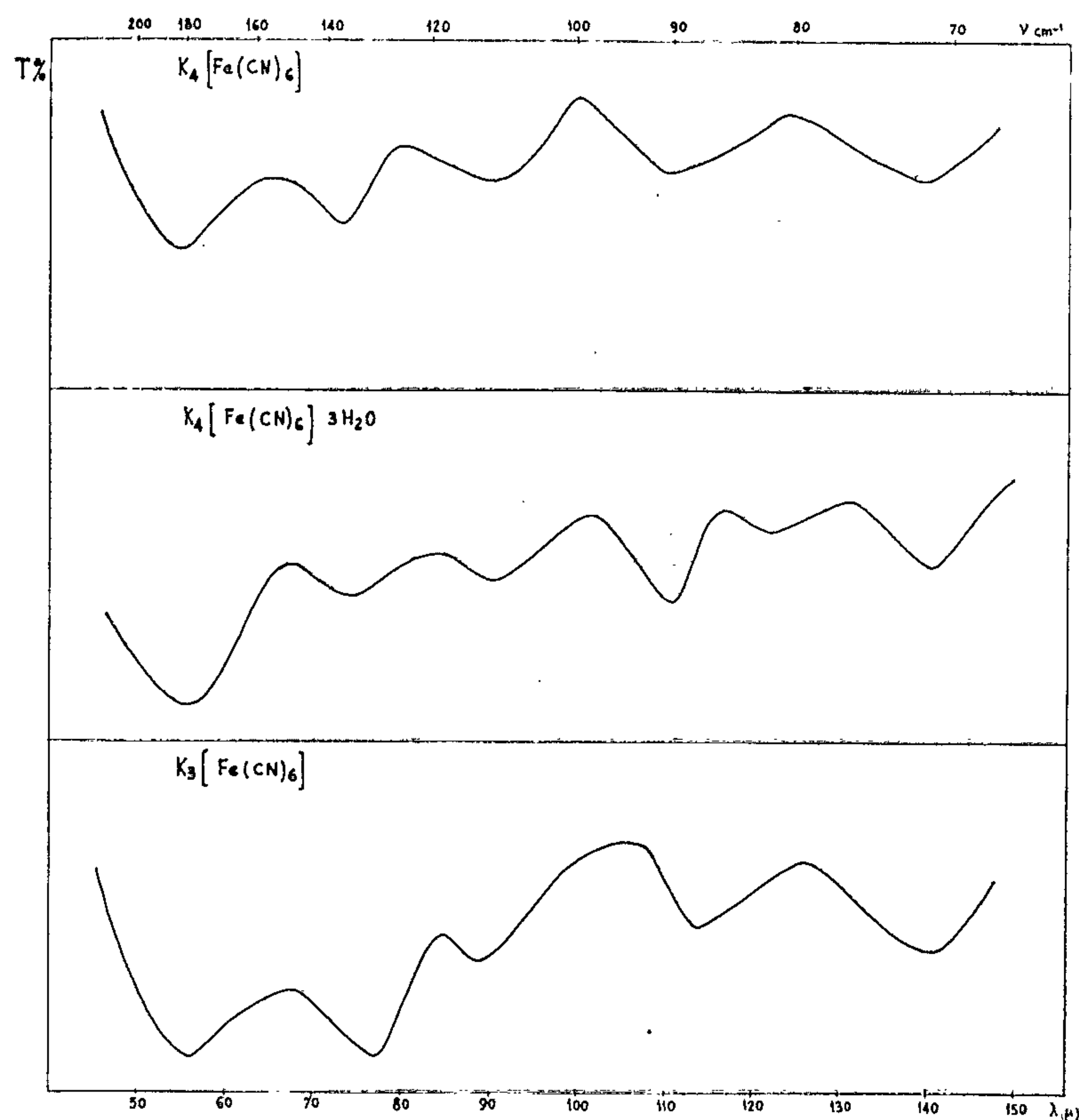


Fig. 1.

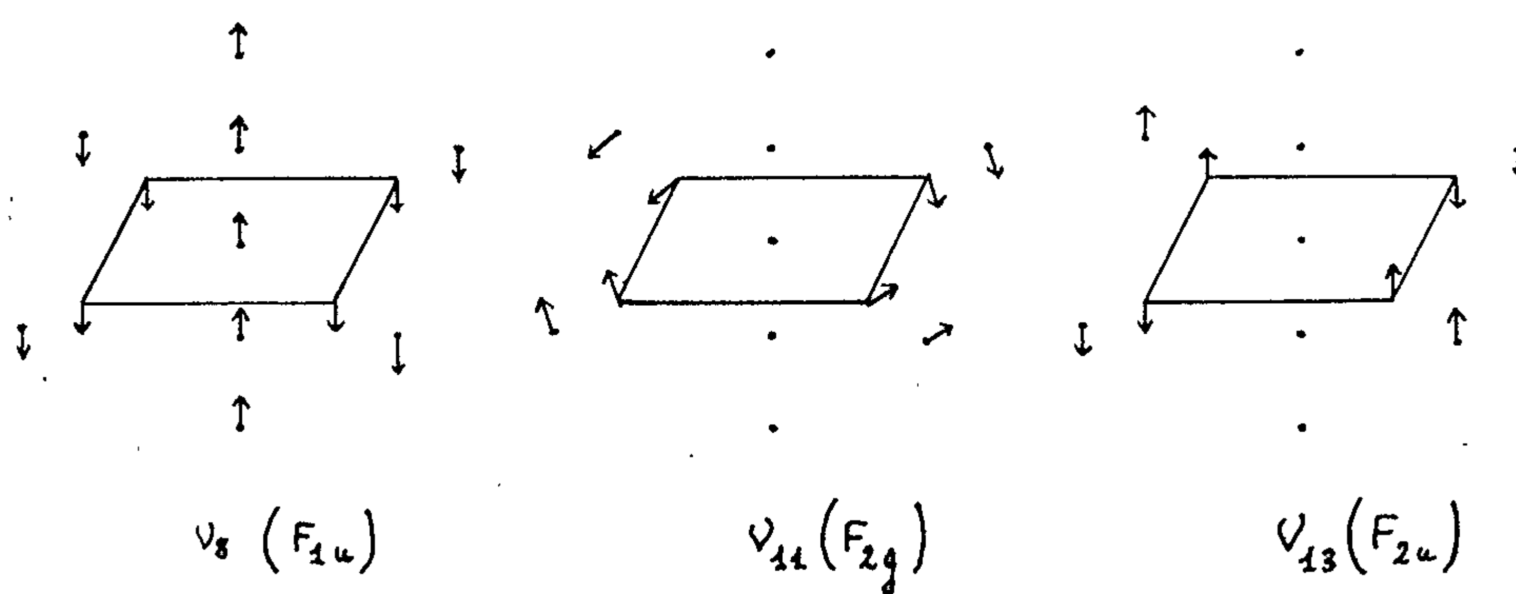


Fig. 2.

qui se présente sous forme de cristaux monocliniques appartenant au groupe C_{2h}^{5}, et dont la maille contient quatre ions de ferricyanure ([6]).

Le deuxième effet de l'état cristallin est d'introduire un spectre de basse fréquence, dû aux oscillations de translation et de rotation des ions de la maille, qui vient se mêler aux vibrations internes. La complexité du spectre

serait probablement encore accrue, s'il était étudié avec une résolution plus grande, permettant de résoudre la structure due aux cessations de dégénérescence et aux couplages (comme Bonino et Mathieu l'ont fait pour les bandes de l'infrarouge proche et moyen).

Les trois spectres montrent sensiblement la même allure, ce qui confirme l'identité fondamentale interne et cristalline des trois composés. En particulier, on ne constate que des changements pratiquement sans importance dans le spectre par déshydratation du $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$.

Le spectre Raman des complexes analogues de Co^{+++}, Rh^{+++} et Ir^{+++} en solution présente des raies vers 95 cm^{-1}, que Mathieu et Poulet attribuent à la vibration ν_{11}, seule active en Raman dans l'ion libre. Il nous paraît donc raisonnable de donner, à la bande intense vers 90 cm^{-1} de nos spectres — dont la bande vers 180 cm^{-1} serait le premier harmonique — la même attribution (tableau I). Cette bande présente, dans tous les cas, des épaulements mal résolus du côté des plus basses fréquences : dans le cas du $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ on réussit à séparer une bande pointée vers 82 cm^{-1} (122 μ).

Tableau I.

Nombres d'onde en cm^{-1}.

$K_4[Fe(CN)_6]$	71,5	—	91	111	136	182
$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$	71,5	82	90	111	135	177
$K_3[Fe(CN)_6]$	71	—	88	112	130	178

La vibration fondamentale ν_8 étant analogue à ν_{11}, doit avoir une fréquence peu différente : nous proposons de lui attribuer la bande intense vers 70 cm^{-1}, dont celle vers 130-135 cm^{-1} représenterait l'harmonique. Quant à la vibration ν_{13}, inactive dans l'ion libre, nous ne saurions lui donner une attribution : en raison de sa forme elle devrait avoir une fréquence plus basse que celle des deux précédentes, donc en dehors de notre région.

Les bandes faibles sont probablement à attribuer à des vibrations externes ou à des combinaisons, trop nombreuses pour qu'on puisse pour l'instant en donner une interprétation.

(1) G. B. Bonino, *Rend Accad. Lincei*, 20, 1956, p. 418; G. B. Bonino et O. Salvetti, *Rend. Accad. Lincei*, 20, 1956, p. 150; G. B. Bonino et O. Salvetti, *Ric. Sc.*, 26, 1956, p. 3627; O. Salvetti, *Ric. Sc.*, 29, 1959, p. 1228.

(2) On trouvera une bibliographie complète dans J. P. Mathieu et H. Poulet, Communication au *Congrès de Spectroscopie moléculaire*, Bologna, 1959.

(3) P. Chiorboli et F. Cappellina, *Ann. Chim.* (Rome), 46, 1956, p. 875.

(4) V. Pospelov et G. Zhadnov, *Z. Fis. Khim. S. S. S. R.*, 21, 1947, p. 405 et 521. *Voir* aussi Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publ., New-York, II, 1951, p. 19; Wilson, *Structure Reports of International Union of Cristallography for* 1947-1948, Oosthoek's Uitgevers Mij, Utrecht, 11, 1951, p. 421.

(5) N. J. Hawkins, H. C. Mattraw, W. W. Sabol et D. R. Carpenter, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2422.

(6) C. Gottfried et J. Nagelschmidt, *Z. Kristall.*, 73, 1930, p. 357.

FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE. — *La polarisation de la fluorescence et la forme de l'oscillateur dans le cas de colorants dérivés du triphénylméthane.* Note de Mlle **Élisabeth Laffitte**, Mme **Nicole Mace** et M. **Christian Pujols**, transmise par M. Auguste Rousset.

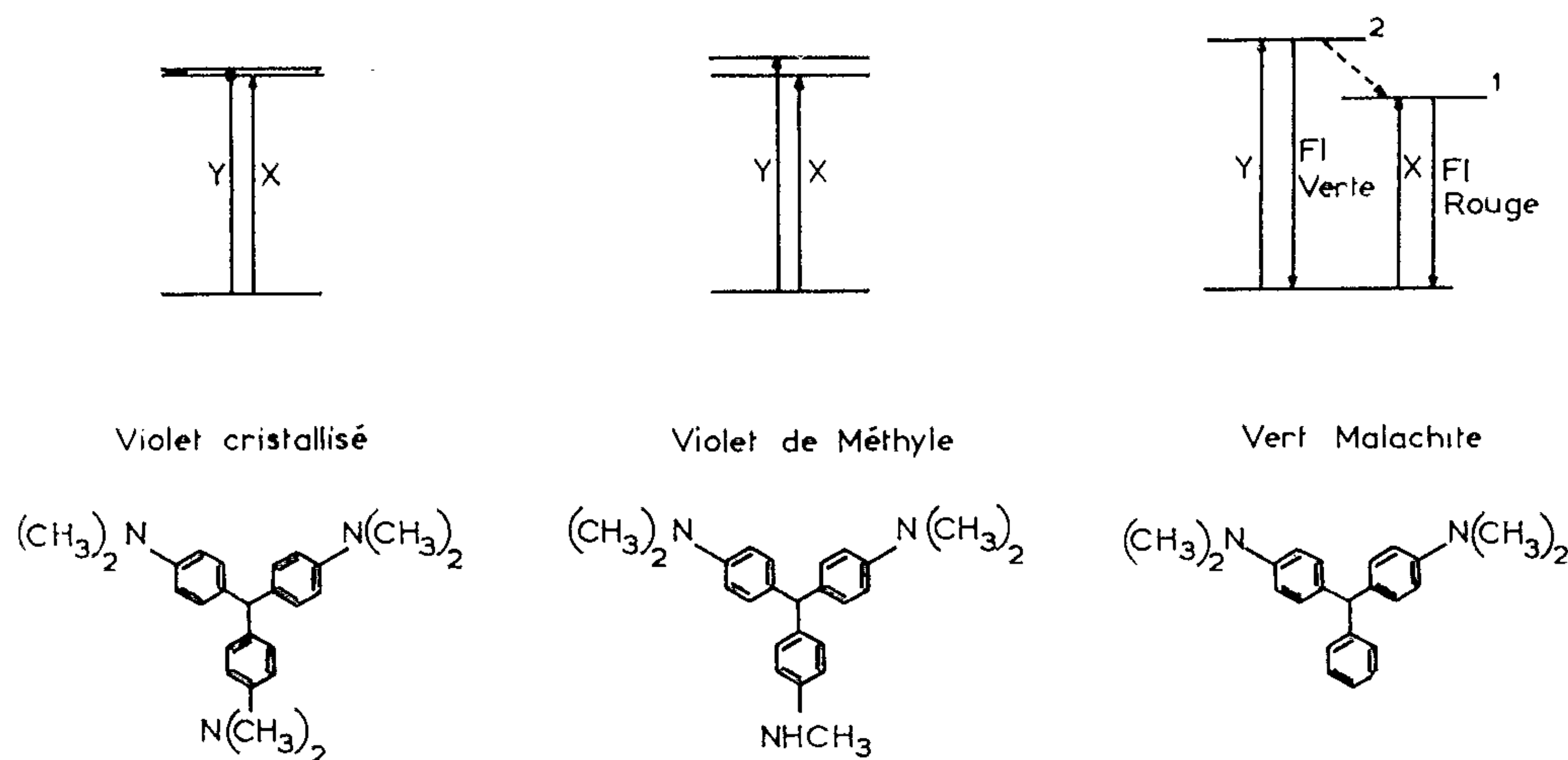
Nous avons étudié le violet cristallisé, le violet de méthyle et le vert malachite. Des mesures antérieures [1] du taux de polarisation de la fluorescence, dans le cas de solutions très étendues dans le plexiglass, avaient donné pour la polarisation fondamentale respectivement : 0,34, 0,40 et 0,50. Pour les deux premiers colorants, ces résultats infirmaient l'existence d'un oscillateur moléculaire rectiligne unique pour l'émission et l'absorption visible. Nous avons adopté le dispositif de Cornu pour la mesure des taux de polarisation [2] et nous avons amélioré le montage en utilisant pour l'excitation un monochromateur [3].

1. *Le violet cristallisé et le violet de méthyle* ont tous les deux une fluorescence rouge et une bande d'absorption dans le visible, dont le maximum se situe dans le jaune orangé. Nous avons constaté [3] une énorme influence de la longueur d'onde excitatrice sur le taux de polarisation; ainsi la polarisation fondamentale (taux de polarisation en solution étendue et rigide, mais uniquement mesuré sur les courtes longueurs d'onde du spectre d'émission), varie depuis une valeur négative avec une excitation par 490 mμ, jusqu'à 0,5 avec l'excitation par 625 mμ. Les taux de polarisation que nous avons rappelés au début de cette Note [1], ne sont pas en contradiction avec ces nouveaux résultats; en effet, dans le montage sans monochromateur précédemment utilisé, on excitait la fluorescence par l'ensemble des radiations visibles de longueurs d'onde supérieures à 450 mμ; on observait donc pour le taux de polarisation une valeur moyenne de taux correspondant aux différentes excitations.

Cette variation exceptionnelle du taux de polarisation avec la longueur d'onde excitatrice, même lorsqu'on limite l'excitation à l'intérieur de la bande visible d'absorption, peut s'expliquer grâce aux calculs d'Adam et Simpson [4] relatifs aux niveaux électroniques de molécules dérivées du triphénylméthane. Dans le violet cristallisé, de symétrie C_{3v}, le premier niveau excité est dégénéré. A ce niveau dégénéré sont associés deux oscillateurs linéaires à angle droit X et Y (*figure*); la dégénérescence cesse avec certains solvants comme le plexiglass, où l'on observe en absorption deux bandes très voisines correspondant aux deux oscillateurs perpendiculaires : un maximum à 590 mμ et un épaulement à 560 mμ. Ces niveaux restent encore très voisins dans le cas du violet de méthyle (maximum à 580 mμ, épaulement à 550 mμ). Ainsi, lorsqu'on fait varier la longueur d'onde excitatrice à l'intérieur de la bande visible d'absorption, on modifie graduellement l'importance de l'excitation de chacun des oscillateurs rectangu-

laires, tandis que l'oscillateur d'émission reste le même : il correspond au niveau le plus bas. Comme les deux oscillateurs ont des fréquences très voisines, les radiations qui sortent du monochromateur excitent les deux oscillateurs rectangulaires de sorte que la polarisation fondamentale mesurée est une moyenne pondérée entre — 0,33 (oscillateurs d'émission et d'absorption perpendiculaires) et 0,5 (oscillateurs confondus).

2. *Dans le cas du vert malachite* les deux niveaux correspondant aux oscillateurs X et Y sont très nettement séparés (*figure*). Effectivement on observe deux bandes d'absorption dans le visible, l'une dans le jaune orangé (maximum à 625 mμ), l'autre dans l'indigo (maximum à 425 mμ), et deux bandes de fluorescence, l'une rouge et l'autre verte. Par absorption



de lumière jaune orangée (transition X), on excite uniquement la bande rouge de la fluorescence, tandis que par absorption de lumière indigo (transition Y), on excite à la fois la bande verte et la bande rouge. Nous trouvons que dans chaque cas où une bande de fluorescence est excitée par l'absorption correspondant à la même transition électronique, la polarisation fondamentale vaut 0,5; au contraire la polarisation de la fluorescence rouge excitée par la bande indigo est très fortement négative ($p_0 < -0,18$). *Ces résultats prouvent que les états* 1 *et* 2 *sont tous deux des états singulets et que les oscillateurs associés sont linéaires et perpendiculaires entre eux.*

3. Ainsi, avec les colorants du type triphénylméthane, on trouve des oscillateurs d'absorption et d'émission linéaires, tout comme avec les colorants des groupes du xanthène et de l'acridine ([2]), ([5]).

Pour tous ces colorants, on observe une diminution du taux de polarisation quand on se déplace vers les grandes longueurs d'onde du spectre de fluorescence. On sait qu'on explique ce phénomène en admettant qu'il existe un faisceau d'oscillateurs linéaires d'émission associés aux différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental ([6]).

Pour les trois colorants du type triphénylméthane, comme pour le jaune d'acridine et la trypaflavine, la dépolarisation par concentration est peu importante à la température ordinaire, où les transferts sont limités par des phénomènes d'extinction. Mais ils se produisent aux basses températures, où la durée de vie dans l'état excité est augmentée. Comme pour tous les colorants, les transferts sont liés à l'importance de la partie commune aux deux spectres d'absorption et de fluorescence (7).

(1) Mlle E. Laffitte et Mme Y. Dubreuil, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 787.
(2) C. Pujols, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, juin 1960.
(3) Mme N. Mace, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, juin 1961.
(4) F. C. Adam et W. T. Simpson, *J. Mol. Spect.*, 3, 1959, p. 363.
(5) Mlle E. Laffitte et C. Pujols, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1008.
(6) G. P. Gurinovich et A. N. Sevchenko, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 22, 1958, p. 1407.
(7) Mlle E. Laffitte, Mme N. Mace et C. Pujols, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2665.

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Sur le mécanisme de pénétration d'atomes étrangers dans un réseau cristallin. Cas de l'activation des luminophores au sulfure de zinc ou au sulfure de cadmium.* Note de Mme **Marguerite Bancie-Grillot**, MM. **Andréa Levialdi** et **Edmond Grillot**, présentée par M. Jean Wyart.

Les résultats antérieurs de l'un de nous [1] nous conduisent à proposer deux hypothèses pour expliquer le rôle des « agents minéralisateurs » dans l'incorporation de cations étrangers dans des cristaux tels que ceux de sulfure de zinc. Ils provoqueraient une micromodification de structure, soit par fixation préalable d'anions étrangers soit sous l'influence d'états énergétiques de surface. Ces processus peuvent être complémentaires.

Un réseau cristallin n'autorise un élément étranger à y diffuser que si certaines conditions sont satisfaites : relation entre les dimensions de la maille et le diamètre de l'ion d'impureté, relation entre les impulsions subies par cet ion en liaison avec le spectre de phonons du cristal et les barrières de potentiel qui entravent sa progression. Dans certains cas, la température au-dessus de laquelle ces conditions sont remplies n'est pas très élevée. La préparation de cristaux activés est alors relativement aisée. Par exemple, 600°C suffisent pour que l'argent s'incorpore facilement au sulfure de cadmium et le rende luminescent [2], même par transmission en phase gazeuse [3]. Dans d'autres cas, au contraire, cette pénétration n'est possible à température relativement basse que moyennant l'addition de petites proportions d'autres sels, appelés « agents minéralisateurs » ou « fondants », qui facilitent en outre l'obtention d'un état satisfaisant de cristallisation. C'est ainsi que l'activation du sulfure de zinc ne s'obtient entre 900 et 1 200°C qu'en présence, soit d'un halogénure alcalin ou d'hydrogène, soit d'oxyde de zinc ou d'un sel alcalin d'anion oxygéné, soit d'oxyde ou de sulfure d'un cation trivalent. La nécessité d'un tel traitement est reconnue empiriquement depuis longtemps. Mais une explication entièrement satisfaisante n'en a jamais encore été donnée.

L'un de nous a montré en 1954 [1] que le réseau cristallin du sulfure de zinc (wurtzite) ne s'opposait plus à la diffusion d'ions diamagnétiques cuivre (Cu^+), même à température relativement basse (500°C) dans le cas où les microcristaux avaient préalablement subi une calcination à 1 200°C en présence de chlorure ou de bromure de sodium, même si celle-ci était suivie d'un traitement ultérieur éliminant complètement l'halogénure superficiel. Dans l'une des expériences citées [1], il ne restait après pré-traitement que $3,8.10^{-5}$ at-g de Cl par mole ZnS [1]. Au cours de la seconde étape (post-activation à seulement 500°C), cette teneur en chlore n'était pas modifiée, tandis que du cuivre pouvait aisément diffuser jusqu'aux régions les plus profondes des microcristaux et atteindre une concentration plus de cinq fois supérieure à celle du chlore (21.10^{-5} at-g

Cu par mole ZnS ([4]). Il est ainsi démontré que la calcination chlorurante produit une modification des cristaux qui persiste après élémination du chlorure superficiel en maintenant possible la post-activation.

Du point de vue de la diffusion des ions étrangers activateurs et de leur fixation en position substitutionnelle pour constituer des centres luminogènes, cette prémodification confère donc au réseau de la wurtzite des propriétés analogues à celles de son homologue cristallochimique : la greenockite ([2]), ([3]). Toute addition de « fondant » halogéné est également superflue pour l'activation des solutions solides mixtes sulfure de zinc-sulfure de cadmium, à partir de seulement 2 % de ce dernier ([2]). Ici, une petite augmentation des paramètres réticulaires, liée à une petite diminution des forces de liaisons interatomiques suffisent donc à abaisser au-dessous de leur valeur critique les barrières de potentiel qui interdisent le cheminement d'un ion étranger dans le sulfure de zinc pur. La micromodification de structure qui subsiste après calcination en présence d'halogénure a un effet analogue.

Deux hypothèses peuvent être prises en considération pour rendre compte des causes de cette micromodification, aussi bien dans le cas de l'activation habituelle en une seule étape que dans celui de la post-activation rapportée ci-dessus ([1]).

On peut tout d'abord admettre qu'en dépit de leur très faible concentration (de l'ordre de 10^{17} par centimètre cube), les ions halogène qui ont pu se fixer au sein du réseau cristallin au cours de la première calcination ([1]) et qui sont répartis au hasard dans tout le volume suffiraient par leur seule présence à abaisser convenablement les barrières de potentiel. Il ne s'agirait alors certainement pas d'une élémentaire compensation locale de charge, mais d'une influence capable de se faire sentir jusqu'à des distances assez grandes par rapport aux dimensions de la maille cristalline.

D'un autre côté, il convient de considérer le changement important dans la relation entre énergie de surface et énergie de volume des microcristaux qu'entraîne la présence de l'addition fusible au cours de la première calcination. L'intervention d'états énergétiques de surface modifie d'une manière importante un grand nombre de phénomènes relatifs aux solides ([5]). L'un de nous a notamment récemment observé ([6]) que le point de Curie du titanate de baryum se situe à 150°C lorsqu'il est sous forme de grains de 0,15 μ, au lieu de 120°C pour les monocristaux de relativement grandes dimensions du même composé. La modification de structure cristalline produite ici sous l'effet des états de surface est très petite mais le phénomène qui la dénonce est considérable.

Il pourrait en être de même lors de la calcination du sulfure de zinc pur en présence d'halogénure qui, fondu, mouille les microcristaux. La tension superficielle primitive se trouve donc remplacée par une tension interfaciale et l'équilibre entre énergie de surface et énergie de volume devient nécessairement tout autre. Comme dans le cas du titanate de

baryum, les charges déposées en surface pourraient provoquer une microdilatation de la maille, d'abord au voisinage de cette surface puis, de proche en proche, dans les couches sous-jacentes. L'état de cristallisation lui-même s'en trouverait amélioré, tandis que les barrières de potentiel seraient irréversiblement modifiées. En outre, cette brusque variation entre énergie de surface et énergie de volume pourrait faire apparaître des tensions mécaniques internes provoquant la formation de dislocations ou de microfêlures le long desquelles les impuretés activatrices diffuseraient ultérieurement suivant des directions privilégiées.

Les processus ci-dessus envisagés ne sont pas incompatibles. Ils se superposent peut-être pour rendre possible la diffusion des impuretés activatrices dans le sulfure de zinc pur.

(1) Mme M. BANCIE-GRILLOT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1216.

(2) ED. GRILLOT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1159 et *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 115.

(3) ED. GRILLOT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1280.

(4) Des méthodes de microdosage radiochimique ont été spécialement mises au point à cet effet : M. BANCIE-GRILLOT et ED. GRILLOT, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1775 et 237, 1953, p. 171.

(5) Exemples : variation de la fonction de rectification avec le mode de formation de l'interface métal-semi-conducteur (Bardeen); disparition de la ferroélectricité du sel de Seignette au-dessous d'un certain diamètre de grains (Känzig), etc.

(6) A. LEVIALDI, M. SCHOIJET et J. C. GUERCI (sous presse).

(*Facultad de Ciencas Exactas y Naturales, Universitad de Buenos-Aires* et *Facultés des Sciences, Université de Paris.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Spectre Raman du sulfate d'ammonium à température ordinaire.* Note de M. **Jean-Claude Thrierr**, transmise par M. Louis Néel.

A température ordinaire, le sulfate d'ammonium cristallise dans le système orthorhombique ([1]). Les atomes de soufre et d'azote se trouvent dans des plans de symétrie, de sorte que la maille (dans laquelle se trouvent quatre molécules de sulfate d'ammonium) contient une famille d'ions SO_4^{--} et deux familles d'ions NH_4^+.

Nous avons étudié le spectre Raman en lumière polarisée d'un monocristal taillé suivant les axes *a*, *b*, *c* d'indices $n_\alpha = 1,520$, $n_\beta = 1,523$, $n_\gamma = 1,533$.

1. *Spectre de basse fréquence.* — La raie excitatrice est entourée par une large bande, fortement polarisée, qui s'étend entre 0 et 100 cm^{-1}. Sur cette large bande se détachent deux maximums flous vers 50 et 100 cm^{-1}. Une raie intense apparaît à 70 cm^{-1}.

On observe une bande intense 175 ± 20 cm^{-1} dont le tableau d'intensités (rapporté aux axes *a*, *b*, *c*) est

$$\begin{vmatrix} F & o & o \\ o & F & o \\ o & o & o \end{vmatrix}.$$

2. *Spectre attribuable aux ions* SO_4^{--}. — Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Fréquences attribuables à l'ion SO_4^{--}.

Fréquences (cm^{-1}).	451.	Trois raies comprises entre 610 et 620.	978.	1 068.	1 084.	1 100.
Tableau d'intensités	Aucun terme n'est nul	Aucun terme du tableau résultant de la superposition des trois raies n'est nul	$\begin{vmatrix} F & f & f \\ f & F & f \\ f & f & F \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} F & o & o \\ o & F & o \\ o & o & F \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} o & F & o \\ F & o & o \\ o & o & o \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} o & o & o \\ o & F & o \\ o & o & F \end{vmatrix}$

Le couplage entre les divers ions de la famille ne se manifeste pas. On peut établir le tableau de filiation suivant entre les fréquences observées et celles de l'ion SO_4^{--} à symétrie tétraédrique.

Tableau de filiation relatif aux ions SO_4^{--}.

	Ion SO_4^{--} en solution.	Ion SO_4^{--} dans $SO_4(NH_4)_2$.
ν_E	451	? 451
ν_F	613	Trois raies entre 610 et 620
ν_A	981	981
ν_F	1 140	1 068 1 084 1 100

3. *Spectre attribuable aux ions* NH_4^+. — On observe : une raie faible vers 1420 cm^{-1}, deux raies intenses à 1660 et 1690 cm^{-1} dont les tableaux d'intensité sont respectivement

$$\begin{vmatrix} F & o & o \\ o & F & o \\ o & o & F \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} o & F & o \\ F & o & o \\ o & o & o \end{vmatrix}.$$

Une très large bande entre 3 000 et 3 400 cm^{-1} qui semble résulter de la superposition des trois bandes : 3 050 ± 40 cm^{-1}, 3170 ± 100 cm^{-1}, 3 300 ± 40 cm^{-1}.

Il est vraisemblable que les deux familles d'ions NH_4^+ fournissent le même spectre (leurs entourages sont très voisins). On peut établir le tableau de filiation suivant entre les fréquences de l'ion NH_4^+ à symétrie tétraédrique et les fréquences observées :

Tableau de filiation relatif aux ions NH_4^+.

	Ion NH_4^+ en solution.	Ion NH_4^+ dans $SO_4(NH_4)_2$.	Ion NH_4^+ dans $PO_4H_2(NH_4)$.
		?	
ν_F	1 397	1 420	1 400
		?	
		1 660	1 661
ν_E	1 685	1 690	1 696
ν_A	3 033	3 170 ± 100	3 170 ± 50
		3 050 ± 40	3 090 ± 50
ν_F	3 134	3 300 ± 40	3 230 ± 70
		?	–

Nous avons également indiqué dans ce tableau les fréquences de l'ion NH_4^+ dans $PO_4H_2(NH_4)^+$ (²) qui sont très voisines de celles que nous observons. Ceci montre que dans les deux cas, les liaisons hydrogène qui relient NH_4^+ aux ions qui l'entourent ont des longueurs voisines.

(¹) A. Ogg, *Phil. Mag.*, 5, 1928, p. 354.
(²) J. Chapelle, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 73, 1950, p. 511.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace de formation du sodium par la réaction* $^{27}Al\,(p,\,3p\,3n)\,^{22}Na$ *à* 155 MeV. Note de M. **Nguyen-Long-Den**, présentée par M. Georges Chaudron.

La section efficace de la réaction $^{27}Al\,(p,\,3p\,3n)^{22}Na$ à 155 MeV est déterminée par deux méthodes différentes. On obtient $\sigma(^{22}Na)/\sigma(^{24}Na) = 1{,}92 \pm 0{,}06$.

Les isotopes de sodium de masse 22 et 24 sont produits simultanément dans une cible d'aluminium irradiée aux protons selon les processus nucléaires suivants : $^{27}Al\,(p,\,3p\,3n)\,^{22}Na$ et $^{27}Al\,(p,\,3\,pn)\,^{24}Na$. Ces réactions ont une importance toute particulière puisqu'elles sont utilisées pour le monitorage du faisceau de protons dans un large domaine d'énergie.

La section efficace de la dernière réaction étant connue avec une bonne précision [(1), (2)], la détermination de la section efficace de formation de ^{22}Na se ramène à la mesure précise du rapport des quantités de ^{22}Na et ^{24}Na formés dans une même cible d'aluminium.

Ce rapport a été déterminé pour une énergie des protons égale à 155 MeV par deux méthodes, d'une part par un dosage radiochimique des deux radioisotopes de sodium et, d'autre part, par analyse au spectromètre de masse de leur mélange.

1. *Méthode radiochimique.* — Les cibles étaient irradiées au synchrocyclotron du laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire à Orsay.

Vingt-quatre heures après la fin de l'irradiation, les radioéléments qui subsistent dans la cible d'aluminium sont ^{22}Na, ^{24}Na et ^{7}Be. Pour séparer les isotopes de sodium on commence, après dissolution de la cible dans HCl concentré, par éliminer l'aluminium en précipitant sous forme de $AlCl_3, 6H_2O$ en faisant barboter dans la solution un courant de gaz chlorhydrique saturé d'éther. Le précipité est centrifugé. Puis la liqueur surnageante est évaporée à sec et le résidu repris par l'eau. La solution obtenue est percolée sur une colonne d'Amberlite IR-120 cationique. On élue ensuite le sodium par HCl N/10. Dans ces conditions le radiobéryllium et les traces d'aluminium résiduelles sont retenus sur la colonne. Finalement une source de ^{22}Na et ^{24}Na radiochimiquement pure et pratiquement sans matière est préparée par évaporation d'une partie aliquote de l'éluat sur un film mince d'acétate de cellulose qu'on recouvre par évaporation sur ses deux faces d'une couche d'or d'environ 10 $\mu g/cm^2$. L'épaisseur totale du film correspond à environ 50 $\mu g/cm^2$. L'activité de cette source est mesurée à l'aide d'un compteur $4\pi\beta$ à circulation de gaz et fonctionnant en régime proportionnel. Au début de l'expérience la contribution de ^{22}Na peut être négligée et l'activité mesurée est celle de ^{24}Na, émetteur β^- de 15 h de période. Après deux semaines, ce dernier a disparu et l'on mesure alors l'activité β^+

de ^{22}Na de 2,6 ans de période. Plusieurs déterminations ont donné le résultat suivant :

$$\frac{\sigma(^{22}Na)}{\sigma(^{24}Na)} = 1,92 \pm 0,06.$$

Cette valeur est compatible avec les résultats obtenus par Hintz et Ramsey à 120 MeV [3] et Friedlander, Hudis et Wolfgang à 390 MeV [4]. Plus récemment, Lefort, Bimbot et Tarrago [5] ont trouvé une valeur en accord avec cette dernière détermination.

En prenant pour la section efficace de la réaction $^{27}Al\,(p, 3\,pn)\,^{24}Na$ à 155 MeV la valeur 9,1 mb [1], on calcule

$$\sigma(^{22}Na) = 17,5 \pm 0,6 \text{ mb}.$$

2. *Détermination du rapport* $^{22}Na/^{24}Na$ *par spectrométrie de masse.* — On a utilisé un spectromètre de masse du type « Nier » symétrique à secteur d'angle 60° sur lequel est adapté un multiplicateur d'électrons. La source est à émission thermoionique.

La sensibilité du spectromètre de masse est définie d'après White et Collins [6] par $s = n/\Delta n$.

n étant le nombre d'ions de masse M détecté à la position correspondant à la masse M.

Δn celui des ions de masse M détecté à la position correspondant à la masse M + 1.

L'étude de deux masses voisines n'est possible que si leur rapport d'abondance est inférieur à s. La sensibilité de l'installation utilisée, mesurée dans les conditions de l'expérience, est $s = 2\,000$.

Pour une cible en aluminium irradiée par des protons de 155 MeV au flux de 1 μA/cm² pendant 5 h, l'expérience n'est donc possible que si la proportion de ^{23}Na naturel déjà contenue dans la cible en tant qu'impureté ou apportée au cours des différents traitements de cette dernière est inférieure à 1 atome pour 10^6 atomes d'aluminium. Pour réduire au minimum les risques de contamination, le sodium était extrait de la cible par distillation sous vide en fondant à 700°C l'aluminium dans un creuset en tungstène. Le sodium était recueilli directement sur le filament en platine utilisé ensuite pour l'émission thermoionique.

D'autre part, l'isotope de masse 24 du magnésium naturel présent comme impureté dans l'aluminium peut, bien que son émission soit difficile, empêcher également la détermination du sodium 24 si son abondance est élevée par rapport à celle du sodium formé par spallation dans l'aluminium.

En résumé, il est nécessaire, pour mener à bien l'expérience, de disposer d'un échantillon d'aluminium contenant moins de 10^{-6} de sodium et très peu de magnésium.

Après plusieurs essais infructueux avec différents échantillons, en particulier avec de l'aluminium spectrographiquement pur « Johnson et Matthey » contenant 3.10^{-6} de sodium et 15.10^{-6} de magnésium, on a pu

finalement surmonter les difficultés indiquées en employant comme cible de l'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue au Centre d'Études de Chimie métallurgique à Vitry dont l'analyse faite par Albert (7) indique $0{,}2.10^{-6}$ de sodium et moins de $0{,}1.10^{-6}$ de magnésium.

D'une série de mesures au spectromètre de masse du rapport $^{22}Na/^{24}Na$, on déduit pour la section efficace relative de ^{22}Na, la valeur

$$\frac{\sigma(^{22}\mathrm{Na})}{\sigma(^{24}\mathrm{Na})} = 1{,}83 \pm 0{,}2$$

qui concorde bien avec celle trouvée par la méthode précédente.

En conclusion, on montre dans ce travail qu'il est possible de déterminer avec précision la section efficace de formation de ^{22}Na dans l'aluminium irradié aux protons par deux méthodes complètement différentes permettant ainsi un contrôle des résultats obtenus. Actuellement, des travaux sont poursuivis au Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire à Orsay en vue d'une amélioration simultanée de ces deux techniques.

(1) M. Hicks, P. Stevenson et W. Nervik, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1390.
(2) H. Yule et A. Turkevich, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1591.
(3) N. M. Hintz et N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 19.
(4) G. Friedlander, J. Hudis et R. L. Wolfgang, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 263.
(5) M. Lefort, R. Bimbot et X. Tarrago, Communication à la *Conférence sur les phénomènes de fission et de spallation et leurs applications au rayonnement cosmique*, C. E. R. N., septembre 1961.
(6) F. A. White et T. L. Collins, *Appl. Spectroscopy*, 8, 1954, p. 169.
(7) P. Albert, *Pure and Applied Chemistry*, 1, 1960, p. 111 et Communication personnelle.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la relaxation nucléaire du fer* 57 *dans le grenat de fer et d'yttrium.* Note (*) de M. **Pierre-Gilles de Gennes** et Mme **Françoise Hartmann-Boutron**, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie l'effet d'impuretés de terres rares, à relaxation électronique rapide, sur la fréquence de relaxation nucléaire $1/T_1$ de ^{57}Fe à basse température. On prévoit que, tout comme la largeur de raie en résonance ferromagnétique, $1/T_1$ passera par un maximum dans le domaine de température où la fréquence de relaxation et la fréquence de précession de l'impureté sont égales.

Dans un cristal monodomaine de grenat de fer et d'yttrium, la relaxation directe des noyaux de ^{57}Fe par émission ou absorption d'une seule onde de spin est interdite (à cause de la condition de conservation de l'énergie). Ceci rend la relaxation lente et sensible à la présence d'impuretés. Or, les spécimens usuels sont contaminés par des ions de terres rares dont les spins sont fortement couplés : *a.* aux spins électroniques des ions fer; *b.* au réseau cristallin. On sait déjà que ces impuretés, à des concentrations $x \sim 1\ \%$, sont responsables de la largeur de raie électronique du grenat ([1]). Nous étudierons ici leur effet sur la relaxation nucléaire de ^{57}Fe.

1. *Fluctuations des spins électroniques au voisinage d'une impureté.* — Considérons le cas schématique suivant : les N ions Fe^{3+} de spins $\vec{S}_n$ constituent un réseau de Bravais ferromagnétique ($S_n^z \simeq S$). L'ion de terre rare, de moment angulaire $\vec{J}$, est couplé à un seul spin $\vec{S}_0$ par une interaction d'échange $-\hbar\omega_1\vec{J}.\vec{S}_0$. On néglige les effets statiques du champ cristallin sur $\vec{J}$. Après linéarisation, les équations de mouvement deviennent :

$$\omega S_n^{+} = \sum_{nm} \omega_{nm}(S_n^{+} - S_m^{+}) + \omega_0 S_n^{+} + \delta_{n,0}\,\omega_1(S_0^{+}\langle J^z\rangle - SJ^{+}), \tag{1}$$

$$\omega J^{+} = \omega_1(J^{+}S - \langle J^z\rangle S_0^{+}) + \frac{i}{\tau}J^{+}, \tag{2}$$

$S^{-1}\hbar\omega_{nm}\vec{S}_n.\vec{S}_m$ est le couplage d'échange entre les ions fer, ω_0 contient l'effet de l'anisotropie et du champ extérieur, τ est le temps de relaxation de la terre rare.

Une solution particulière de (1) et (2) s'écrit

$$S_n^{+} = J^{+}\,\frac{\dfrac{\omega_1 S}{N}}{1 + \dfrac{\omega_1\langle J^z\rangle}{N\Omega}}\left(\sum_{\vec{k}} \frac{\exp i\vec{k}.\vec{R}_n}{D(\omega, \vec{k})}\right), \tag{3}$$

$$\left(\omega - \omega_1 S - \frac{i}{\tau}\right)J^{+} = -\frac{\omega_1\langle J_z\rangle}{\Omega}S_0^{+}, \tag{4}$$

avec

$$\frac{1}{\Omega}=\sum_{\vec{k}}\frac{1}{D(\omega,\vec{k})} \quad \text{et} \quad D(\omega,\vec{k}) = -\omega+\omega_0+\sum_m \omega_{nm}\left(1-\exp i\vec{k}.\vec{R}_{nm}\right)$$
$$=-\omega+\omega_0+\omega_{ex}a^2k^2,$$

Ordres de grandeur : $\omega_0 \ll \omega_1 S \ll \omega_{ex}$. Lorsque $\omega \ll \omega_0$:

$$S_n^+ = J^+ \frac{\omega_1 S}{4\pi\omega_{ex}}\frac{a}{R_{0n}}\exp(-qR_{0n}),$$

a est la distance interatomique, $q^2a^2 = \omega_0/\omega_{ex} \sim 10^{-4}$. Les fluctuations de basse fréquence de J^+ entraînent des fluctuations des S_n^+ jusqu'à une distance $q^{-1} \gg a$, autour de l'impureté. D'où l'importance de l'effet. Dans les mêmes conditions $N\Omega \sim \omega_{ex}$; les termes en $\omega_1 S/N\Omega$ de (3) et (4) sont donc négligeables. Les fluctuations de $\vec{J}$ sont alors celles d'un moment angulaire précessant dans un champ moléculaire rigide $\omega_1 S/\gamma_J$. On en tire la composante de Fourier de J^+ :

$$(5) \qquad |J^+(\omega)|^2=\int_{-\infty}^{+\infty}\langle J^-(0)J^+(t)\rangle e^{i\omega t}\,dt = 2\langle (J^x)^2\rangle\frac{2\tau}{1+(\omega_1 S\tau)^2},$$

avec

$$\langle (J^x)^2\rangle \sim \frac{Jk_BT}{\hbar\omega_1 S} \quad \text{lorsque} \quad \hbar\omega_1 S < k_BT < \hbar\omega_1 SJ \quad \text{et} \quad J \gg 1$$

et

$$\langle (J^x)^2\rangle \sim \frac{J(J+1)}{3} \quad \text{lorsque} \quad k_BT \gg 2\hbar\omega_1 SJ.$$

2. *Calcul du temps de relaxation nucléaire de* ^{57}Fe. — Pour le spin nucléaire porté par le $n^{\text{ième}}$ atome

$$\frac{1}{T_{1n}}=\frac{\omega_N^2}{S^2}|S_n^x(\omega_N)|^2,$$

où ω_N est la pulsation de résonance nucléaire. Lorsque $\omega_N \ll \omega_0$ les seuls modes qui donnent une contribution à $|S_n^x(\omega_N)|^2$ sont ceux pour lesquels l'amplitude J_x^+ est non nulle; S_n^+ est alors relié à J^+ par la relation (3) En prenant la moyenne sur tous les sites n, on trouve alors, pour une concentration (relative) finie x en impuretés :

$$(7) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{x}{2}\frac{\omega_N^2}{S^2}(\omega_1 S)^2|J^+(\omega_N)|^2\left(\frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\frac{1}{\left(D(\omega,\vec{k})\right)^2}\right), \\ \frac{1}{T_1} &= \frac{x}{4\pi S^2}\frac{\omega_N^2}{\omega_{ex}^{\frac{3}{2}}\omega_0^{\frac{1}{2}}}\omega_1 S\left(\frac{\omega_1 S\tau}{1+(\omega_1 S\tau)^2}\right)\langle (J^x)^2\rangle. \end{aligned}\right.$$

Pour des températures telles que $\hbar\omega_1 S < k_BT < \hbar\omega_1 SJ$ (de l'ordre de 15 à 50°K), $\langle (J^x)^2\rangle \sim k_B TJ/\hbar\omega_1 S$. Par ailleurs, pour les terres rares magnétiques autres que Gd^{+++}, τ est court et diminue rapidement quand T

augmente. On s'attend donc à ce que la quantité $1/T_1T$ passe par un maximum pour $\omega_1 S\tau \sim 1$. Ce comportement a été effectivement observé par Robert et Winter ([2]). Au maximum

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_m = \frac{x}{8\pi}\,\frac{\omega_N^2}{\omega_{ex}^{\frac{3}{2}}\,\omega_0^{\frac{1}{2}}}\,\frac{k_B T J}{\hbar}.$$

A titre d'exemple, pour $J = 15/2$ (erbium), $x = 10^{-3}$, $T = 20^\circ K$, $\hbar\omega_{ex}\,a^2 = 0{,}92.10^{-28}$ C. G. S. ([3]), $a = 9{,}83.10^{-8}$ C. G. S., $\omega_0 = 5{,}3.10^{10}$, $\omega_N = 4.10^8$ ([4]), on obtient $T_1 \sim 5$ ms, ordre de grandeur raisonnable. La dépendance en champ de $1/T_1 \propto \omega_0^{-1/2}$ est aussi remarquable ([2]).

Il est enfin intéressant de comparer (7) à la formule qui donne la largeur relative $\Delta\omega_e/\omega_e$ de la raie de résonance ferromagnétique dans le même spécimen ([1]) :

$$(8)\qquad \frac{\Delta\omega_e}{\omega_e} = 2\,\frac{\gamma_A M_B}{\gamma_B M_A}\,\frac{\gamma_B\lambda\tau M_A}{1+(\gamma_B\lambda\tau M_A)^2} = 2x\,\frac{\langle J^z\rangle}{S}\,\frac{g_S}{g_J - 1}\,\frac{\omega_1 S\tau}{1+(\omega_1 S\tau)^2}$$

[où la première égalité utilise les notations de la référence ([1])]. Avec les valeurs numériques déjà utilisées, compte tenu de ce que $g_S = 2$, $g_J - 1 = 1/5$, on obtient au maximum $(\Delta\omega_e/\omega_e)_{max} = 3/100$, ordre de grandeur raisonnable. Par ailleurs

$$(9)\qquad \begin{cases} \dfrac{\Delta\omega_e}{\omega_e}\,T_1 = \dfrac{8\pi}{\omega_1}\,\dfrac{\langle J^z\rangle}{\langle (J^z)^2\rangle}\,\dfrac{\omega_{ex}^{\frac{3}{2}}\,\omega_0^{\frac{1}{2}}}{\omega_N^2}, \\[2ex] \dfrac{\Delta\omega_e}{\omega_e}\,T_1 = \dfrac{8\pi\hbar}{k_B T}\,\omega_{ex}^{\frac{3}{2}}\,\omega_0^{\frac{1}{2}}\,\omega_N^{-2} \qquad \text{lorsque}\quad k_B T > \hbar\omega_1 S, \qquad J \gg 1. \end{cases}$$

Dans ce modèle simple le rapport $(\Delta\omega_e/\omega_e)/(1/T_1 T)$ est donc constant lorsque $k_B T > \hbar\omega_1 S$.

D'une façon générale il serait intéressant de mesurer T_1 sur des spécimens contenant des quantités contrôlées d'ions de terres rares. Un calcul détaillé devrait toutefois tenir compte aussi des effets statiques du champ cristallin.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) P. G. DE GENNES, C. KITTEL et A. M. PORTIS, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 323.
([2]) C. ROBERT et J. M. WINTER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2925.
([3]) R. C. LEGRAW et L. R. WALKER, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 167 S.
([4]) C. ROBERT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2684.
([5]) R. PAUTHENET, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 424.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale de la relaxation nucléaire du fer 57 dans le grenat d'yttrium.* Note (*) de MM. **Claude Robert** et **Jacques-Michel Winter**, transmise par M. Francis Perrin.

Les temps de relaxation des noyaux de ^{57}Fe dans le champ local des sites *d* du grenat d'yttrium et de fer ont été étudiés en fonction du champ magnétique et de la température. Deux mécanismes permettent d'expliquer les résultats expérimentaux : le mouvement des impuretés de terres rares et la diffusion des ondes de spin par les noyaux de ^{57}Fe.

Nous avons étudié la variation des temps de relaxation du noyau ^{57}Fe dans le champ local des sites *d* d'un échantillon de grenat d'yttrium en fonction de la température et d'un champ magnétique extérieur.

Ces temps de relaxation ont été mesurés en utilisant une technique d'écho de spin ([1]).

L'échantillon étudié a été fourni par le Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S. (Bellevue); il contenait environ 0,5 % de terres rares (Sm, Er et Gd).

La théorie de de Gennes et Boutron-Hartmann ([2]) prévoit que la relaxation nucléaire est produite par les fluctuations des spins électroniques du fer au niveau des noyaux. Ces fluctuations sont excitées par le mouvement des ions de terres rares à relaxation rapide. Ce mécanisme conduit à un temps de relaxation donné par la formule

$$\frac{1}{T_1} = x \langle J_x^2 \rangle \frac{\tau\omega_1 S}{1+(\omega_1 S\tau)^2}\left(\frac{\omega_1 S}{\omega_{ex}^{\frac{3}{2}}\,\omega_0^{\frac{1}{2}}}\right)\frac{\omega_N^2}{4\pi S^2}, \tag{1}$$

où x est la proportion de terre rare, J le spin de la terre rare, ω_1 le champ au niveau de la terre rare, τ son temps de relaxation, S le spin électronique du fer, ω_{ex} la fréquence d'échange entre les spins de fer, ω_N la fréquence de résonance du noyau et ω_0 le champ effectif dans le système ferromagnétique supposé monodomaine. [On néglige ici les complications dues au ferrimagnétisme; elles n'entraînent qu'un léger changement du coefficient numérique de la formule (1).]

L'échantillon utilisé étant sphérique, $H_{eff} = \omega_0/\gamma = H_{ext} - (4\pi/3) M_S$, H_{ext} étant le champ appliqué, et la formule (2) montre que

$$T_1^2 \sim \left(H_{ext} - \frac{4\pi}{3} M_S\right).$$

La figure 1 donne la variation de T_1^2 en fonction de H_{ext}; la courbe est une droite s'extrapolant vers $(4\pi/3)\,M_S$. Dans un processus de relaxation produite par des fluctuations transverses de l'aimantation on peut montrer que $T_2 = 2T_1$ ([3]) (T_2 étant le temps de relaxation transverse des noyaux). La figure 2 montre que cette relation est bien vérifiée quand T est inférieur à 20°K.

La variation en température provient principalement de la variation de τ avec la température. En particulier, on s'attend à trouver un minimum pour T_1 quand $\omega_1 S\tau \sim 1$. On observe effectivement un minimum de T_1 vers 20°K. Le calcul effectué à l'aide de la formule (1) donne 5 ms pour cette température; l'expérience donne 10 ms.

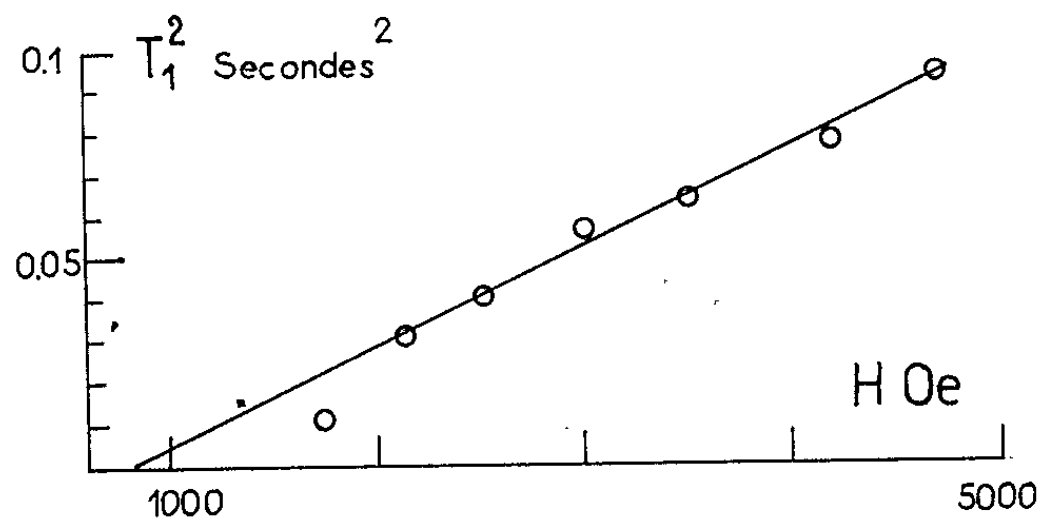


Fig. 1. — Variation de T_1^2 en fonction du champ magnétique à 4°K.

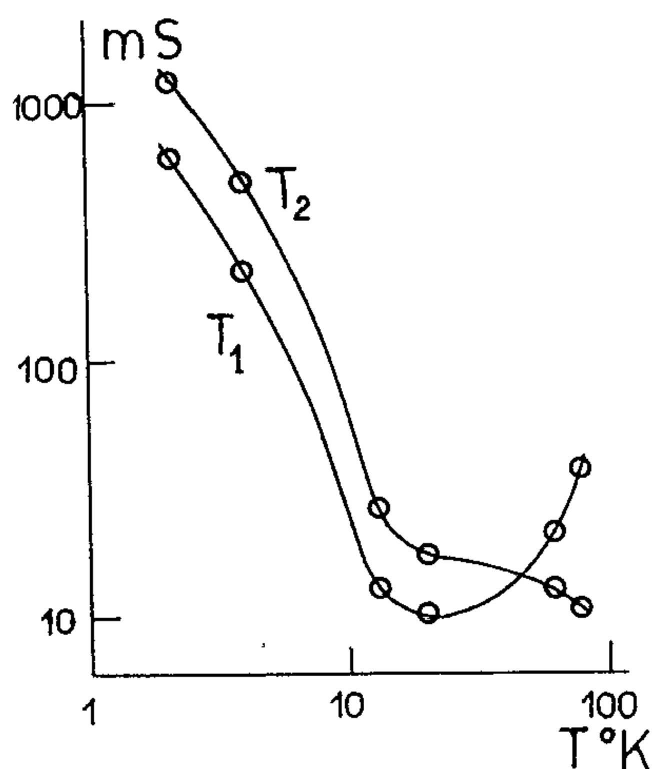
La variation de $1/T_1$ avec la température peut être reliée à la variation de $\Delta\omega$, largeur de raie de la résonance ferromagnétique (²), (⁴).

De Gennes et Boutron-Hartmann démontrent la formule

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} T_1 = \frac{8\pi}{\omega_1} \frac{\langle J_z \rangle}{\langle J_x^2 \rangle} \frac{\omega_{ex}^2\,\omega_0^2}{\omega_N^2} \approx \frac{1}{T}$$

(ω, fréquence de la résonance ferromagnétique).

La figure 3 montre que $\Delta\omega$ et $1/T_1 T$ sont proportionnels à basse température. A plus haute température, il devient difficile de concilier les deux



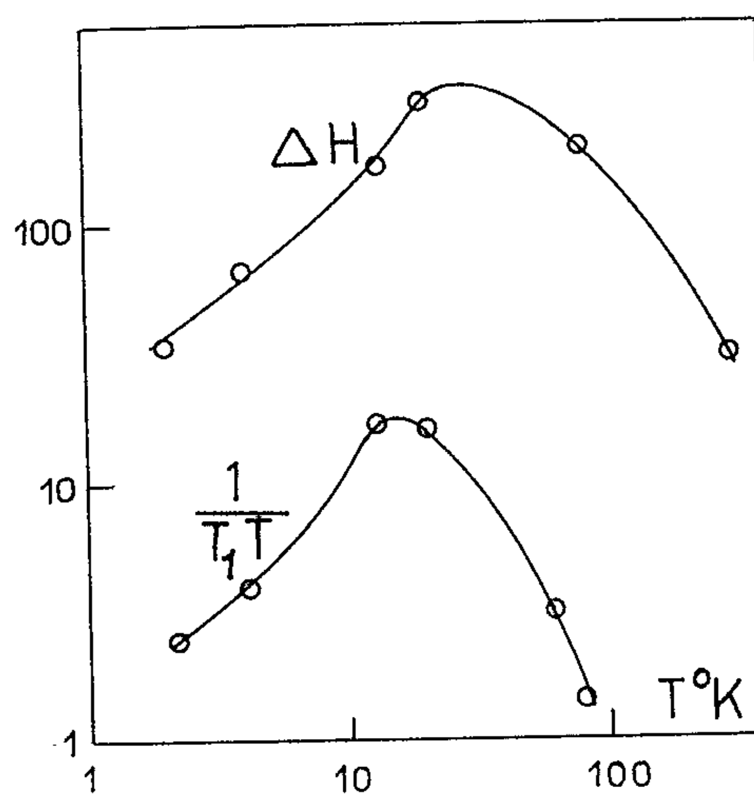


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Variation de T_1 et de T_2 avec la température (H_{ext} = 3 000 Oe).

Fig. 3. — Comparaison entre la variation avec la température de $1/T_1 T$ et de $\Delta\omega$ largeur de la résonance ferromagnétique.

variations. Ces écarts proviennent probablement de la simplicité du modèle utilisé pour décrire les ions de terre rare et de l'existence de plusieurs types d'impuretés.

Pour des températures supérieures à 20°K la loi $T_1 = 2T_2$ cesse d'être vérifiée. Ceci peut s'expliquer par un mécanisme de relaxation dû à la diffusion des ondes de spin par les noyaux de ^{57}Fe. Le seul terme dans l'hamiltonien d'interaction électron-noyau conduisant à une diffusion des ondes de spin est $AI_z S_z$ (Oz étant le long de l'aimantation). Ce terme ne pouvant induire de transition nucléaire contribue uniquement à T_2.

Par un calcul analogue à celui de Moriya (5) on trouve

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega_n^2}{S^2} \frac{V^2}{16\pi^3 D^3} (kT)^2 \operatorname{Log}\left(\frac{kT}{\omega_0}\right). \tag{2}$$

V étant le volume de la maille élémentaire, D étant défini par la courbure du spectre des ondes de spin dans l'espace des vecteurs d'onde k ($D = 0{,}83 . 10^{-28}$ erg.cm²) (6).

$1/T_2$ variant approximativement comme T^2, ce processus devient prédominant à haute température, expliquant le comportement de T_2 quand la température dépasse 20°K. Ce processus dépend peu du champ appliqué. Nous avons vérifié à 77°K que T_2 ne varie pas quand le champ magnétique varie de 1200 à 3 000 gauss, alors que, conformément à (1), T_1 varie d'un facteur 2. A 80°K la formule (2) conduit à $T_2 = 30$ ms. L'expérience donne 10 ms.

En résumé, dans l'échantillon étudié, on peut expliquer le comportement des temps de relaxation par deux mécanismes : le mouvement des impuretés de terres rares et la diffusion des ondes de spin par les noyaux de ^{57}Fe.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) C. ROBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1242.
(2) P. G. DE GENNES et F. HARTMANN-BOUTRON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2922.
(3) T. MORIYA, *Progr. theor. Phys.*, 16, 1956, p. 641.
(4) P. G. DE GENNES, C. KITTEL et A. M. PORTIS, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 323.
(5) T. MORIYA, *Progr. theor. Phys.*, 16, 1956, p. 23.
(6) S. SHINOZAKI, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 388.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire du temps de relaxation spin-réseau du tellure.* Note de M. **Ramanuja Vijayaraghavan**, transmise par M. Louis Néel.

La résonance magnétique nucléaire du tellure présente un temps de relaxation spin-réseau très long. Sa mesure donne certaines indications sur la structure électronique de ce semi-conducteur.

Le tellure possède deux isotopes magnétiques stables, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

	Proportion naturelle.	Spin.	Moment magnétique.
^{123}Te..................	0,89 %	1/2	0,73 μ_N
^{125}Te..................	7,03	1/2	0,88

La résonance magnétique nucléaire de ces isotopes a été observée par Dharmatti et Weaver ([1]), qui remarquèrent l'absence du déplacement métallique de Knight dans ce semi-métal. Nous avons jugé intéressant de mesurer également le temps de relaxation T_1, pour relier ces résultats à la structure électronique.

Le tellure étant un semi-conducteur intrinsèque à température ordinaire, avec environ 4.10^{16} porteurs/cm^3, présente à l'état pur (99,999 %) une forte résistivité ([2]); ceci est le cas de notre échantillon. Il n'était donc pas nécessaire d'utiliser des échantillons en poudre. Les mesures ont été faites avec un spectromètre Varian à large bande.

On a d'abord observé la dérivée de la raie d'absorption de ^{125}Te à 9 kgauss avec un rapport signal sur bruit de 5.

Le champ H. F. (H_1) doit être inférieur à 1 mOe, car la raie d'absorption se sature pour des valeurs plus élevées. En supposant la forme de raie gaussienne, la largeur de raie calculée par la formule de Van Vleck pour l'élargissement dipolaire est inférieure à la largeur observée, 1,4 Oe; comme la concentration en impuretés paramagnétiques est trop faible pour élargir la raie de cet isotope peu abondant, nous pouvons conclure que la largeur observée est affectée par l'amplitude du champ de modulation H_S utilisé.

Si nous appliquons la relation qui traduit cet effet :

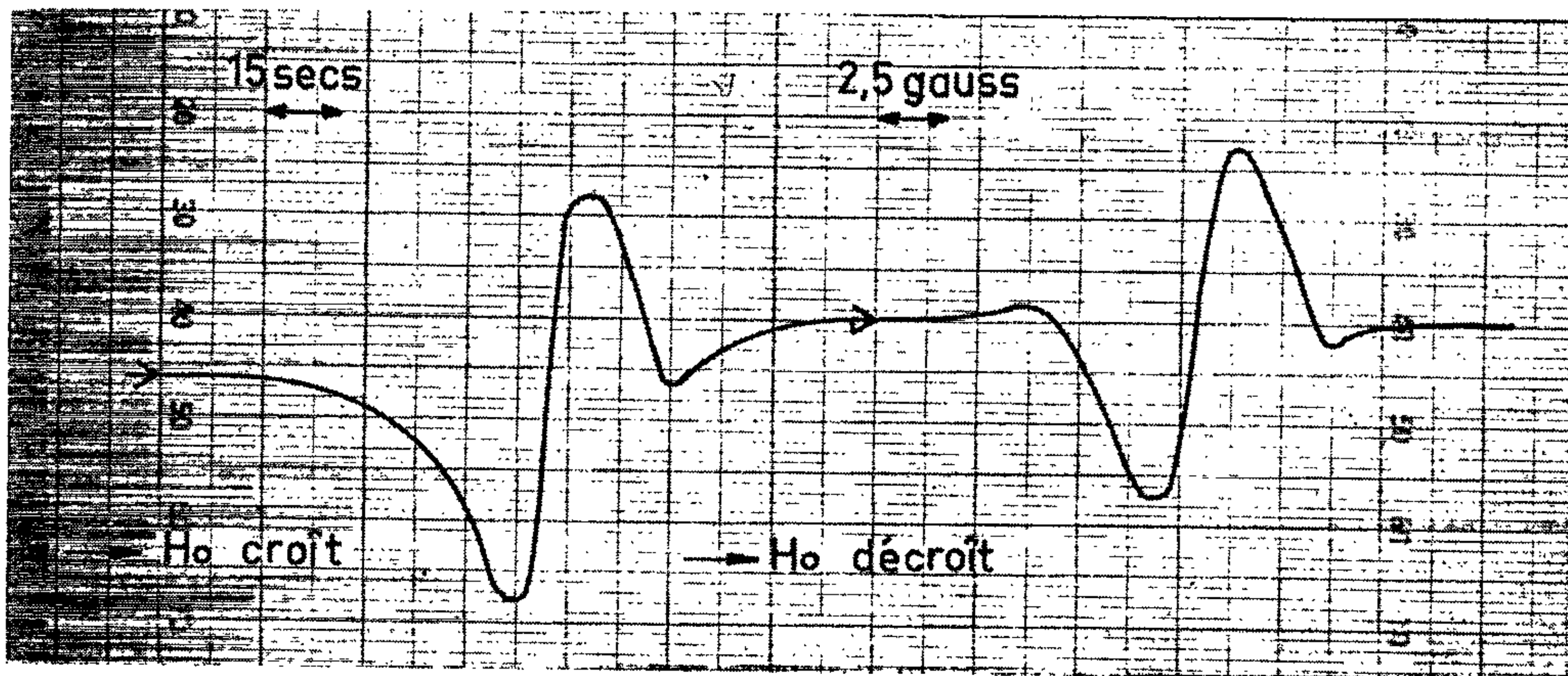
$$\frac{\gamma H_1^2 T_1}{H_S} \simeq 1,$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau, on trouve pour le temps de relaxation T_1 de l'isotope ^{125}Te une valeur de l'ordre de 28 s. A cause de l'imprécision de la mesure du champ haute fréquence H_1, cette valeur ne donne qu'un ordre de grandeur.

Nous disposons d'une méthode plus précise en utilisant le passage rapide adiabatique [3], méthode employée par exemple pour le silicium [4] et le chlorure de sodium [5]. On doit utiliser alors un champ H_1 aussi élevé que possible. Un enregistrement de la dérivée du signal de dispersion, obtenue dans des conditions idéales, est montré sur la figure 1, le bruit moyen étant représenté par l'épaisseur du trait. Dans cette mesure, le champ H. F. est de 1,5 gauss et le champ de modulation (H_S) de 2,5 gauss à 40 Hz; ainsi la relation

$$\frac{1}{\gamma H_1} \ll \Delta t \ll T_1,$$

où Δt est le temps de passage à travers la résonance, est satisfaite.



Dans ces conditions, le signal dérivé est positif du côté des champs élevés si l'échantillon a été maintenu longtemps dans un champ supérieur à celui de résonance, ou positif du côté des champs faibles s'il a séjourné dans un champ inférieur. La forme du signal n'est cependant pas symétrique, car les conditions du passage adiabatique ne sont pas rigoureusement satisfaites; mais néanmoins la forme du signal dépend notablement de son histoire récente.

Pour des valeurs de H_1 plus faibles le signal décroît et disparaît pour H_1 inférieur à 0,3 gauss, le passage n'étant plus adiabatique et l'aimantation étant alors détruite par passage sur la résonance.

Le temps de relaxation trouvé est pour Te de 60 s. Un contrôle de la mesure a été fait en mesurant de la même façon le temps de relaxation des protons dans de l'eau lourde à 52 et 98,4 %; puis en comparant les résultats avec la valeur obtenue par la méthode de saturation [6]. La première de ces méthodes donne 17 et 60 s et la deuxième, 13 et 50 s pour les deux mêmes échantillons. Cet accord est très raisonnable et dans les limites expérimentales.

Bloembergen a calculé le temps de relaxation spin-milieu dans un semi-conducteur pour la relaxation par porteurs libres [7]. En appliquant sa

formule au tellure, avec pour constante de couplage hyperfin [8], 0,527 cm^{-1} et pour masse effective [2], $m = 0{,}68\, m_e$, T_1 se trouve être 1 s. Or, on a montré [8] que l'interaction serait considérablement réduite dans la mesure où les fonctions d'onde des porteurs ne seraient pas des fonctions purement s; T_1 serait alors plus long. Or dans le cas du tellure, différentes structures électroniques ont été proposées [9], [10]; si elles diffèrent par certains détails, elles s'accordent sur le fait que tant la bande de valence que la bande de conduction sont des bandes p. Ce qui explique les valeurs observées par nous du temps de relaxation.

(1) S. S. DHARMATTI et H. E. WEAVER, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 843.
(2) S. TANUMA, *Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A 6, 1954, p. 159.
(3) F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.
(4) R. G. SHULMAN et B. J. WYLUDA, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1127.
(5) A. G. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.
(6) N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.
(7) N. BLOEMBERGEN, *Physica*, 20, 1954, p. 1130.
(8) W. D. KNIGHT, *Physique de l'état solide*, 2, 1956, p. 93.
(9) H. P. CALLEN, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 518.
(10) J. R. REITZ, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1233.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Laboratoire de Physique générale.*)

ÉNERGIE NUCLÉAIRE. — *Mesure du courant électrique total fourni par une explosion nucléaire.* Note de MM. **Jean Ferrieu** et **Yves Rocard**, transmise par M. Francis Perrin.

Un tapis électrique, réseau de fils conducteurs couvrant plusieurs dizaines d'hectares tendu sous une explosion nucléaire, capte pratiquement la totalité du courant appelé dans la terre par cette explosion. Une crête d'un tel courant a été mesurée, atteignant 150 000 A, lors de la quatrième explosion nucléaire française au Sahara, tirée à une faible hauteur au-dessus du sol.

Une explosion nucléaire, notamment dans des conditions où la boule de feu touche le sol, fournit un fort signal électrique [1]. Le va-et-vient des charges s'accompagne d'un appel de courant positif ou négatif dans le sol. Si l'on considère que 1 cm^2 de section de cuivre fournit au courant un chemin beaucoup moins résistant qu'une section carrée de 100 m de côté du sable des champs de tirs habituels, on est conduit à penser que des fils électriques d'un diamètre usuel, 2 mm, répandus sur le sol et liés à un collecteur unique de quelques centimètres carrés de section, aboutissant à une prise de terre bien établie à 3 km de distance par exemple, peuvent capter pratiquement tout le courant appelé par la boule de feu touchant le sol.

Lors de la quatrième explosion nucléaire française au Sahara, un tel montage a été réalisé avec les caractéristiques suivantes : environ 250 fils radiaux, d'une longueur de plusieurs centaines de mètres afin de couvrir largement le rayon de la boule de feu, le collecteur général étant circulaire à l'extérieur du cercle, et le montage étant tel qu'aucune boule ne soit formée (conducteurs radiaux ne se coupant pas et collecteur général interrompu en un point) afin de proscrire les courants d'induction. Le « tapis électrique » ainsi réalisé devait encore éviter certaines installations à terre, il couvrait en fait les 9/10e de la surface avec une densité de l'ordre de 1 mm de cuivre pour 5 à 10 m de sable.

La prise de terre générale à 3 km, consistait en une quinzaine de prises élémentaires à 12-15 m de profondeur, atteignant la nappe phréatique formée d'eau très magnésienne. Divers dispositifs de mesure du courant étaient installés vers la prise de terre.

L'analyse des résultats a montré l'apparition d'un courant lié à l'explosion, atteignant la valeur de crête de 150 000 A, diminuant ensuite pour s'annuler au bout de 150 μs, et repartant en sens contraire pour atteindre 56 000 A et s'éteindre ensuite. Dans sa première phase, le courant injecté dans le sol est négatif, et il crée un potentiel positif dans le sol, qui diminue à partir du point zéro.

Divers dispositifs de mesures de courants induits le long de divers câbles enterrés étaient par ailleurs en service : ces mesures ont montré que ces

courants avaient une distribution correspondant à une explosion qui aurait été reportée précisément au lieu même de la prise de terre, vérifiant ainsi que la quasi-totalité du courant fourni par l'explosion était effectivement collectée par le tapis électrique.

Accessoirement, le champ électromagnétique rayonné par l'explosion était mesuré en divers postes. En l'intégrant deux fois par rapport au temps, il a été possible de remonter au moment dipolaire correspondant, et assimilant sa longueur à la hauteur moyenne d'ionisation des rayons γ nés de l'explosion on a encore vérifié qu'on obtenait ainsi un courant de 150 000 A sensiblement, au moins pendant les 20 premières microsecondes.

L'explosion dont il s'agit a été annoncée par le Gouvernement français comme ayant eu lieu le 1er avril 1961, sans que sa puissance — assez faible — ait été divulguée. Mais il est permis de rappeler ici le fait, cité à la Conférence des Experts à Genève en 1958, que pour une explosion proche de terre les effets électriques ne dépendent guère de la puissance. Ils sont en effet réglés principalement par les dimensions du domaine où s'absorbent les rayons γ. De ce fait, notre résultat a une certaine valeur générale, même s'il restait unique au cas où de telles explosions aériennes n'auraient plus lieu.

(1) *Procès-verbaux de la Conférence des Experts*, Genève, 1958; J. DELLOUE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2536.

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation β du platine* 191. Note de M. **José Sant'Ana Dionisio**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié avec deux spectrographes magnétiques à focalisation semi-circulaire (dont un à pré-accélération) le spectre d'électrons Auger et de conversion interne émis au cours de la transmutation ^{191}Pt — ^{191}Ir dans le domaine énergétique de 0 à 116 keV. On a pu établir la nature et l'ordre de multipolarité des rayonnements γ de 82,46 et 96,48 keV.

La plupart des études spectroscopiques des radioisotopes de mercure, or et platine ayant un défaut de neutrons ont été réalisées avec des mélanges d'isotopes et des sources épaisses. Donc l'attribution des rayonnements observés aux différents isotopes est incertaine et la région de faible énergie mal connue.

L'existence d'un synchrocyclotron (1) et d'un séparateur d'isotopes (2) au Laboratoire Joliot-Curie de Physique Nucléaire a rendu possible la réalisation d'une étude spectroscopique pour chacun de ces radioisotopes et de leurs descendants dans le but de contrôler les résultats précédents et de faire l'analyse détaillée de la région de faible énergie.

Les radioisotopes de mercure ont été formés par des réactions (p, xn) induites dans l'or par des protons (énergie des protons : égale ou supérieure à 81 MeV; intensité du faisceau : de l'ordre de 2 μA; durée d'irradiation comprise entre 60 et 90 mn). Nous avons irradié d'abord des paquets de feuilles minces d'or (contenant chacun 50 feuilles de $10 \times 20 \times 0,01$ mm recouvertes par une feuille d'aluminium de 0,01 mm d'épaisseur), ensuite des parallélépipèdes d'or massif ($3 \times 3 \times 10$ mm). Après l'irradiation d'une cible constituée par 8 à 13 paquets on remplissait des capsules cylindriques de molybdène avec des feuilles d'or enroulées qu'on introduisait dans la source d'ions du séparateur (2), (3). Pour éviter ces manipulations longues de cibles très actives (plusieurs curies) nous avons opté pour la deuxième solution. Les ions de mercure ont été collectés au deuxième étage du séparateur dans des feuilles d'aluminium (épaisseur : 0,01 mm) marquées préalablement avec des ions de même masse résultant de la dissociation de $Gd\,Cl_3$ (durée de la séparation par capsule : 2 mn; par parallélépipède : 5 mn; rendement : $\simeq$ 1 %; activité de la source : $\simeq$ quelques millicuries) (4), (5).

Nous avons utilisé deux spectrographes magnétiques semi-circulaires : l'un avec pré-accélération ($H = 80$ Oe; $0 < E < 100$ keV, $V = 10$ kV) (6) et l'autre du type classique ($H = 120$ Oe, $25 < E < 300$ keV) employant le film Ilfex comme détecteur. Entre la fin des séparations et le début des poses il y avait un intervalle de temps, de 15 mn environ. Les poses ont eu des durées variant de 1 h à 6 jours, selon la période des radioisotopes étudiés (57 mn, 3 h et 3 jours respectivement pour le ^{191}Hg, le ^{191}Au et le ^{191}Pt).

Spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation

$\frac{^{191}Pt \rightarrow {}^{191}Ir}{(0\text{-}116\ kV)}$.

Gillon (7) E (keV).	Cork (8) E (keV).	Présent travail. Énergie (keV).	Int. rel.	Tr. Auger Niv. conv.	E KXY (γ).
–	–	0,0-0,1	m	LLY, MMY, NNY, MXY, NXY	
–	–	0,6-1,7	m		
–	–	6,30	m	K	82,41
–	–	6,98	tf	LXY (*)	
–	–	7,83	m		
–	–	8,56	tf		
–	–	8,80	tf		
–	–	9,00	f		
–	–	10,36	tf		
–	–	16,48	tf	–	–

(*) Quelques-unes de ces raies pourraient être interprétées comme des raies de conversion interne.

Gillon (7) E (keV).	Gillon (7) Int. rel.	Cork (8) E (keV).	Présent travail. Énergie (keV).	Int. rel.	Tr. Auger Niv. conv.	E KXY (γ).
20,40	45 ± 20	20,5	20,39	F	K	96,50
–	–	49,5	49,06	tf	KL_1L_1 ($^1S_0$)	49,05
–	– –	51,0	49,65	tf	KL_1L_2 ($^1P_1$)	49,67
–	–	–	51,24	tf	KL_1L_3 ($^3P_1$)	51,25
–	–	–	51,79	tf	KL_2L_3 ($^1D_2$)	51,82
53,25	20	53,6	53,31	m	K	129,4
–	–	60,0	–	–	–	–
–	–	62,2	–	–	–	–
69,05	14	–	69,09	f	L_I	82,51
69,67	25	69,8	69,68	m	L_{II}	82,50
71,22	23	71,4	71,28	m	L_{III}	82,49
–	–	–	79,32	f	M_I	82,49
79,59	8	–	79,56	f	M_{II}	82,46
80,00	7	79,8	79,96	f	M_{III}	82,51
82,00	5	81,8	81,83	tf	N_I	82,52
83,13	10	83,4	83,08	f	L_I	96,50
83,63	2	–	83,68	tf	L_{II}	96,50
85,00	2	85,0	–	–	–	–
–	–	93,3	93,26	tf	M_I	96,43
–	–	96,1	96,13	f	K	172,2
–	–	102,7	102,5	tf	K	178,6
116,0	6	116,0	115,8	tf	L_I	129,2

Le calibrage en énergie des spectrographes a été réalisé à l'aide du spectre d'électrons émis par le dépôt actif du thoron superposé au spectre étudié.

Nous présentons dans cette Note les résultats relatifs à la transmutation ^{191}Pt — ^{191}Ir.

Le tableau contient les énergies, les intensités relatives (estimées visuellement) et l'interprétation proposée des raies que nous avons observées dans le domaine énergétique de 0 à 116 keV, comparées à celles de Gillon (7) et Cork (8).

Il y a un accord satisfaisant entre les valeurs expérimentales et théoriques [calculées par Listengarten (9) d'après la théorie Asaad et Burhop (10)] des énergies cinétiques des électrons Auger KLL de l'iridium (Z = 77). Les intensités relatives observées et calculées semblent du même ordre de grandeur. Étant donné la complexité du spectre Auger L nous réservons son analyse pour une étude ultérieure où l'on comparera les spectres de raies des divers isotopes de ces éléments obtenus dans les mêmes conditions.

En dehors du domaine énergétique des raies Auger toutes les raies figurant dans ce tableau peuvent être attribuées avec certitude à cinq rayonnements γ (82,46, 96,48, 129,3, 172,2 et 178,6 keV) à l'exception de celle

de 16,48 keV. (Signalons toutefois que cette raie pourrait être interprétée comme une raie de conversion dans le sous-niveau M_I d'un rayonnement γ de 19,65 keV dont les raies de 6,30, 6,98 et 7,83 keV seraient des raies de conversion dans les sous-niveaux L.) [Nous avons utilisé les valeurs des énergies de liaison des électrons dans le cortège électronique données par Sandström [11].]

D'après l'analyse des microdensitogrammes des clichés non accélérés et accélérés nous avons déduit les rapports d'intensité des raies de conversion du rayonnement γ de 82,46 keV :

$$\frac{L_I}{L_{II}} = 0,54; \qquad \frac{L_{II}}{L_{III}} = 1,08; \qquad \frac{L_I + L_{II}}{M_I + M_{II} + M_{III}} = 1,6.$$

(Ces rapports sont corrigés du rayon des trajectoires mais ne tiennent pas compte de la dépendance de la densité de noircissement avec l'énergie des électrons.)

De même nous avons pu estimer visuellement les intensités de quelques raies faibles de conversion du rayonnement γ de 96,48 keV :

$$\frac{L_I}{L_{II}} \simeq 7 \pm 3, \qquad \frac{L_I}{M_I} \simeq 4 \pm 1.$$

D'après le rapport L_I/L_{II} et les valeurs théoriques des coefficients de conversion [12], nous avons pu établir que le rayonnement γ de 82,46 keV est un mélange, en photons, de deux rayonnements de l'ordre de 63 % M 1 + 37 % E 2.

De même la valeur expérimentale du rapport L_I/L_{II} du rayonnement γ de 96,48 keV suggère qu'il s'agit d'un rayonnement M 1 pur (ou avec un faible mélange de E 2 inférieure à 10 %).

(1) C. Bergamaschi, J.-C. Brun, A. Cabrespine, R. Gayraud, J. Genin, H. Langevin-Joliot et N. Marty, R. Michalowicz, P. Radvanyi, M. Riou, J. Teillac et C. Victor, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 305-314.

(2) R. Bernas, J.-L. Sarrouy et J. Camplan, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191 A-203 A.

(3) J.-L. Sarrouy et R. Klapisch in *E. M. Separation of Radioactive Isotopes*, Wien, 1961, p. 184.

(4) N. Poffé, G. Albouy, R. Bernas, M. Gusakow, M. Riou et J. Teillac, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 343-345.

(5) J. Jastrzebsky et P. Kilcher, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1221; Communication au *Colloque de Strasbourg*, mai 1961 (à paraître dans le *Journal de Physique et le Radium*).

(6) S. Rosenblum, J. S. Dionísio et M. Valadarès, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 112.

(7) L.-P. Gillon, K. Gopalakrishnan, A. De-Shalit et J. W. Mihelich, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 124.

(8) J. M. Cork, M. K. Brice, L. C. Schmid, G. D. Hickman et H. Nine, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1218-1221.

(9) L. A. Listengarten, *Izv. Akad. Nank. S. S. S. R.*, 24, 1960, p. 1041-1075.

(10) W. N. Asaad et E. H. S. Burhop, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 369.

(11) A. E. Sandström, in *Handbuch der Physik*, S. Flugge, XXX, p. 225-261.

(12) M. E. Rose, *Internal Conversion Coefficients*, Amsterdam, 1958; L. A. Sliv et I. M. Band, *Tables publiées par l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, Moscou, 1958.

(*Laboratoire de l'Aimant-Permanent du Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Variation de l'ionisation au voisinage de l'interface entre deux milieux exposés aux rayons γ du* ^{60}Co. Note de MM. **Jean Dutreix**, Mme **Andrée Dutreix** et M. **Michel Bernard**, présentée par M. Léon Binet.

Ce travail a pour objet de déterminer la dose absorbée dans des régions où l'équilibre électronique n'est pas réalisé.

Les mesures du courant d'ionisation sont effectuées dans les conditions suivantes :

1° Les parois de la chambre d'ionisation sont toutes constituées de la même substance.

2° La paroi antérieure est constituée de graphite, la paroi postérieure d'un métal M; l'anneau de séparation est constitué par moitiés de métal et plexiglas.

3° La paroi antérieure est constituée de métal M et la paroi postérieure de graphite. L'anneau est réalisé comme dans le cas précédent.

Les parois antérieure et postérieure ont une épaisseur légèrement supérieure au parcours maximal des électrons secondaires du ^{60}Co.

Les résultats obtenus pour une même exposition sont exprimés en valeur relative par rapport à l'ionisation dans la chambre de graphite.

Ionisation relative.

Substance M.	Z.	Chambre à parois homogènes.	Interface. Carbone-M.	Interface. M-Carbone.
C	6	100	100	100
Plexiglas	–	100	100	100
Al	13	113	122	93,75
Fe	26	142	149	90
Cu	29	144	149,5	86,5
Cd	48	180	173	86
Nd	60	202	183,5	93,75
Pb	82	290	208	108

L'accroissement de l'ionisation dans une chambre homogène en fonction du Z de la paroi est en accord avec les calculs et résultats de Attix et coll. (1); il montre que l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de 10 keV.

L'ionisation à l'interface M-C est *inférieure* à l'ionisation dans la chambre de graphite tant que le numéro atomique Z du métal M est inférieur à 77.

L'ionisation à l'interface C-M est *supérieure* à *l'ionisation dans la chambre de métal* M tant que Z est inférieur à 40.

Les mesures effectuées au voisinage de l'interface Al-Cu montrent que le minimum ou le maximum de l'ionisation *ne se situent pas à l'interface*

mais à une profondeur d'environ 20 mg/cm² dans le milieu situé « *en aval* » *de l'interface.*

Ces résultats s'interprètent en distinguant les contributions à l'ionisation :

— des électrons secondaires provenant du milieu antérieur et qui n'ont subi aucune rétrodiffusion dans le milieu postérieur (F_1) ou au moins une rétrodiffusion (F_2); F_1 ne dépend que du milieu antérieur, tandis que F_2 dépend simultanément des Z des milieux antérieur et postérieur;

— des électrons secondaires provenant du milieu postérieur et qui n'ont subi aucune rétrodiffusion dans le milieu antérieur (B_1) ou au moins une rétrodiffusion (B_2).

L'ionisation à l'entrée d'un milieu est égale à B_1; à la sortie, elle est égale à F_1.

Des mesures par films confirment que la somme $F_1 + B_1$ est inférieure à la valeur obtenue au sein du milieu, et mettent en évidence l'importance des rétrodiffusions multiples (20 % dans le cuivre).

Il est possible d'interpréter la forme des courbes de transition obtenues dans différents milieux (²) et l'évolution des composantes F_1 et B_1 étudiées par Hine (³).

Conclusion. — Les mesures précédentes permettent une détermination des doses effectivement délivrées en radiothérapie et dans l'expérimentation radiobiologique à des cellules situées au voisinage d'une substance de Z élevé.

(¹) F. H. ATTIX, L. DE LA VERGNE et V. H. RITZ, *J. Research N. B. S.*, 60, 1958, p. 235.

(²) D. V. CORMACK et H. E. JOHNS, *Rad. Res.*, 1, 1954, p. 133.

(³) G. J. HINE, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 755.

(*Institut G. Roussy, Villejuif* et *Centre d'Arsonval, Limoges.*)

NEUTRONIQUE. — *L'équation de Schrödinger appliquée au calcul des fluctuations des réacteurs nucléaires.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière** et Mme **Roza Pachowska**, présentée par M. Francis Perrin.

L'analogie formelle entre l'équation de Fokker-Planck des réacteurs nucléaires, obtenue à partir de la fonction génératrice de probabilités, et l'équation de Schrödinger utilisée pour décrire l'évolution des systèmes quantiques nous a conduit à préciser la parenté des deux théories, et à montrer que la deuxième méthode est également applicable à l'étude des fluctuations des réacteurs. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger apparaît alors comme la transcription matricielle de l'équation de Fokker-Planck du réacteur.

Nous traiterons le cas d'un réacteur formé de n cellules, contenant respectivement les populations aléatoires : $N_1, N_2, \ldots, N_n$ neutrons. Nous représenterons les cellules par les matrices hermitiques $M_1, M_2, \ldots, M_n$ et, à chaque lot de valeurs $(N_{1k}, N_{2k}, \ldots, N_{nk})$ nous associerons un vecteur d'état de Dirac normé à l'unité $|\psi_k\rangle$, vecteur propre commun à $M_1, M_2, \ldots, M_n$, avec les valeurs propres associées $N_{1k}, N_{2k}, \ldots, N_{nk}$. On a donc, par définition :

$$M_1|\psi_k\rangle = N_{1k}|\psi_k\rangle, \qquad M_2|\psi_k\rangle = N_{2k}|\psi_k\rangle, \qquad \ldots, \qquad M_n|\psi_k\rangle = N_{nk}|\psi_k\rangle.$$

Dans le cas général, l'état moyen du réacteur, à un instant donné, apparaîtra comme la superposition de différents états propres. Son vecteur représentatif sera donc de la forme

$$(1) \qquad |\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \ldots + c_k|\psi_k\rangle,$$

où $c_1, c_2, \ldots, c_k$ sont des coefficients complexes ayant la même signification que les coefficients analogues introduits en Mécanique quantique.

Toute perturbation du système : absorption d'un neutron, fission, émission de la source, etc., qui entraîne une transition brusque et aléatoire, sera décrite par une matrice de transition Θ_i.

Ainsi, sous l'effet de la perturbation (i) l'état du système subit la transition

$$|\psi\rangle \rightarrow \Theta_i|\psi\rangle.$$

Nous supposerons que si $|\psi\rangle$ est vecteur propre commun de $M_1, M_2, \ldots, M_n$ avec les valeurs propres $N_1, N_2, \ldots, N_n$, $\Theta|\psi\rangle$ est aussi vecteur propre commun avec les valeurs propres associées

$$N_1 + \xi_{1i}, \quad N_2 + \xi_{2i}, \quad \ldots \quad N_n + \xi_{ni}.$$

Il suffit pour cela que la matrice Θ obéisse à la loi classique

$$(2) \qquad M_n\Theta_i - \Theta_i M_n = \xi_{ni}\Theta_i.$$

Cependant, sur un intervalle d'observation très court dt, la perturbation (i) peut, ou peut ne pas, se produire, ce qui nous conduit à considérer

le vecteur d'état, au temps $t+dt$, $|\psi(t+dt)\rangle$, comme la somme de deux vecteurs composants :

$$|\psi(t+dt)\rangle = \gamma_1\Theta_i|\psi(t)\rangle + \gamma_2|\psi(t)\rangle \tag{3}$$

en introduisant les nouveaux facteurs de probabilité matriciels γ_1 et γ_2, $\gamma_1^*\gamma_1$ et $\gamma_2^*\gamma_2$ sont respectivement les probabilités liées à l'existence et à l'absence de la perturbation. On a donc, de plus, $\gamma_2^*\gamma_2 = 1 - \gamma_1^*\gamma_1$.

Donnons en premier lieu la signification des expressions

$$\langle\psi(t+dt)|M_n|\psi(t+dt)\rangle, \tag{4}$$

$$\langle\psi(t+dt)|M_n^2|\psi(t+dt)\rangle, \quad \ldots. \tag{5}$$

Lorsque $|\psi(t)\rangle$ est vecteur propre de M_n (soit $|\psi_k\rangle$ ce vecteur) on déduit de (3)

$$|\psi_k(t+dt)\rangle = \gamma_{1k}\Theta_i|\psi_k\rangle + \gamma_{2k}|\psi_k\rangle \qquad \text{et} \qquad \langle\psi_k(t+dt)| = \langle\psi_k|\Theta_i^*\gamma_{1k}^* + \langle\psi_k|\gamma_{2k}^*,$$

d'où

$$M_n|\psi_k(t+dt)\rangle = \gamma_{1k}M_n\Theta_i|\psi_k\rangle + \gamma_{2k}M_n|\psi_k\rangle$$

soit, puisque $|\psi_k\rangle$ et $\Theta_i|\psi_k\rangle$ sont vecteurs propres de M_n :

$$M_n|\psi_k(t+dt)\rangle = \gamma_{1k}(N_{nk}+\xi_{ni})\,\Theta_i|\psi_k\rangle + \gamma_{2k}N_{nk}|\psi_k\rangle.$$

Enfin, compte tenu de l'orthogonalité des vecteurs $|\psi_k\rangle$ et $\Theta_i|\psi_k\rangle$, due à l'hermiticité de M_n, et du fait qu'ils sont normés à l'unité, on obtient aisément :

$$\langle\psi_k(t+dt)|M_n|\psi_k(t+dt)\rangle = |\gamma_{1k}|^2(N_{nk}+\xi_{ni}) + |\gamma_{2k}|^2N_{nk}.$$

Lorsque $|\psi(t)\rangle$ n'est pas vecteur propre de M_n, on obtient en sommant sur tous les états propres :

$$\langle\psi(t+dt)|M_n|\psi(t+dt)\rangle = \sum_k \{|\gamma_{1k}|^2(N_{nk}+\xi_{ni}) + |\gamma_{2k}|^2N_{nk}\}\,|c_k|^2.$$

C'est la valeur moyenne du nombre N_n, au temps $t+dt$, soit $\overline{N_n(t+dt)}$. De même, l'expression (5) s'identifie à $\overline{N_n^2(t+dt)}$. Posons

$$|d\psi\rangle = |\psi(t+dt)\rangle - |\psi(t)\rangle$$

on a, d'après (3) :

$$|d\psi\rangle = \gamma_1\Theta_i|\psi(t)\rangle + (\gamma_2 - 1)|\psi(t)\rangle.$$

Mais on peut aussi introduire la nouvelle matrice de transition T_i définie par

$$|\psi(t+dt)\rangle = T_i|\psi(t)\rangle$$

et écrire la loi d'évolution du réacteur sous la forme

$$|d\psi\rangle = (T_i - 1)|\psi(t)\rangle, \quad \text{avec} \quad T_i = \gamma_1\Theta_i + \gamma_2. \tag{6}$$

Lorsque plusieurs types de perturbations aléatoires non corrélées sont en concurrence, l'équation (6) se généralise suivant :

$$(7) \qquad |d\psi\rangle = \sum_i (T_i - 1)\,|\psi(t)\rangle.$$

Cette équation est de la même forme que l'équation de Schrödinger utilisée pour décrire l'évolution des systèmes quantiques (1).

1° On peut en déduire simplement les valeurs moyennes des nombres de neutrons par cellules, leurs carrés moyens, etc;

2° Cette équation est très semblable à l'équation de Fokker-Planck des réacteurs nucléaires, dont elle est la transcription matricielle.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

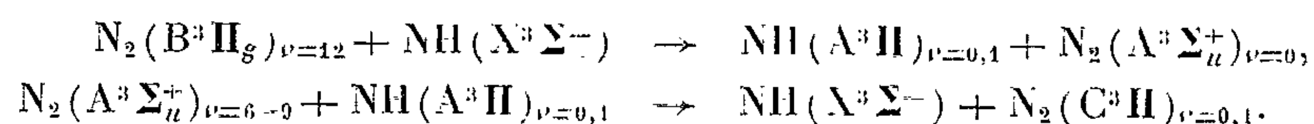
(1) P. A. M. DIRAC, *The Principles of Quantum Mechanics*, p. 109, eq. (4), Oxford at the Clarendon Press (3e éd.).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les réactions de l'azote actif avec les produits de la dissociation de l'ammoniac dans la décharge électrique.* Note de MM. **Henri Guenebaut** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude spectroscopique de la réaction de l'azote actif avec les produits de la dissociation de l'ammoniac dans la décharge électrique, conduit à l'observation du deuxième système positif de l'azote et du système triplet de NH. L'absence inattendue des émissions du premier système positif de l'azote est discutée.

Lors de précédentes publications (1), (2) nous avions étudié les émissions spectroscopiques consécutives aux réactions de l'azote actif avec l'hydrogène atomique. Les premier et deuxième systèmes positifs de l'azote ($B\,^3\Pi_g - A\,^3\Sigma_u^+$) et ($C\,^3\Pi_u - B\,^3\Pi_g$) respectivement, avaient été observés ainsi que le système triplet de NH ($A\,^3\Pi - X^3\Sigma^-$).

Pour expliquer la formation inattendue des molécules $N_2\,(C\,^3\Pi_u)$ et NH ($A\,^3\Pi$) nous avions alors été amenés à proposer un mécanisme basé sur l'intervention par collision d'un échange énergétique entre les molécules $N_2\,(B\,^3\Pi_g)_{v=12}$ et $NH\,(A\,^3\Pi)_{v\ \text{élevé}}$ résultant de la recombinaison des atomes correspondants tels qu'ils sont obtenus au sortir de la décharge, c'est-à-dire dans leurs états fondamentaux. Cette interprétation de nos expériences a été reprise récemment par G. G. Manella (3) qui préconiserait le processus suivant :



$$N_2\,(B^3\Pi_g)_{v=12} + NH\,(X^3\Sigma^-) \rightarrow NH\,(A^3\Pi)_{v=0,1} + N_2\,(A^3\Sigma_u^+)_{v=0},$$
$$N_2\,(A^3\Sigma_u^+)_{v=6-9} + NH\,(A^3\Pi)_{v=0,1} \rightarrow NH\,(X^3\Sigma^-) + N_2\,(C^3\Pi)_{v=0,1}.$$

Au cours de cette étude nous avions également observé l'apparition d'une luminescence bleue à spectre continu, lors du passage des produits de la réaction dans un piège refroidi à 77°K; ce spectre continu avait été attribué à une transition entre deux états métastables de la molécule NH_3.

Afin de préciser ces premières observations nous avons étendu les recherches à l'action de l'azote actif sur les produits de la dissociation de l'ammoniac, à l'aide d'un dispositif expérimental déjà décrit (1), (2). Nous avons utilisé des débits sensiblement égaux d'azote et d'ammoniac sous une pression totale de 2 mm Hg environ avec un débit de 900 l/mn.

Observations générales. — Dans la chambre à réaction n'apparaît aucune luminescence intense.

Dans le piège par contre, on observe la luminescence bleue habituelle; à son sujet, nous avons effectué les deux expériences complémentaires suivantes :

a. Action de l'azote atomique sur l'ammoniac préalablement gelé dans le piège : aucune luminescence ne prend naissance, même après 15 mn d'attente, conformément aux observations antérieures de Lunt et Mills (4).

b. Action de l'azote atomique sur l'ammoniac non dissocié (flamme atomique ordinaire) : la luminescence bleue apparaît rapidement.

Observations spectroscopiques. — Elles ont été effectuées avec un petit spectrographe Hilger E. 486 à prisme de quartz, à l'aide de plaques Kodak O*a*-O, O-G et O-F permettant une exploration spectrale convenable entre 2 500 et 8 000 Å.

Le spectre de la réaction N + produits de dissociation de NH_3, est caractérisé par

a. *La présence* : du système triplet de NH (bande 0,0), du deuxième système positif de l'azote;

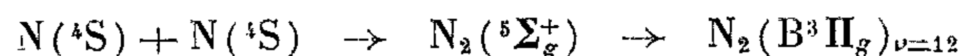
b. *L'absence quasi totale* : des bandes caractérisant l'émission du radical NH_2 et en particulier du premier système positif de l'azote.

Conclusions et discussion. — Deux faits caractérisent les observations précédentes.

A. La non apparition des « bandes α » de l'ammoniac, observées par K. R. Jennings et J. W. Linnett dans une flamme atomique ordinaire d'azote actif sur NH_3; cette caractéristique n'exclut nullement la participation du radical NH_2 aux processus réactionnels; elle peut peut-être résulter d'une différence de distribution des énergies d'excitation dans le système du fait de l'activation de l'ammoniac.

B. L'affaiblissement très important des bandes du premier système positif de l'azote. Cette observation est inattendue car en tout état de cause la dissociation de NH_3 produit de l'hydrogène atomique et l'on aurait pu s'attendre à un spectre présentant de grandes analogies avec celui obtenu à partir de la réaction (N + H).

Il ne fait aucun doute que la molécule $N_2\,(B\,^3\Pi_g)$ dont la désactivation par rayonnement conduirait normalement à l'émission du premier système positif de l'azote participe aux processus réactionnels; l'émission du deuxième système positif de N_2 en fait foi et il est vraisemblable que les réactions de recombinaison des atomes d'azote dans leurs états fondamentaux



$$N(^4S) + N(^4S) \rightarrow N_2(^5\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)_{v=12}$$

participent également dans le phénomène étudié à la formation de $N_2(B\,^3\Pi_g)$.

Nous sommes donc conduits à admettre qu'au sein de la réaction $N + NH_3$ dissocié, la molécule $N_2\,(B\,^3\Pi_g)$ ne peut évoluer normalement comme dans la réaction (N + H) vers l'état $A\,^3\Sigma_u^+$.

Conformément à nos observations sur la post-luminescence bleue ([2]), il est possible que les molécules $N_2\,(B\,^3\Pi_g)$ aient tendance à réagir avec les molécules d'ammoniac non dissociées, les activant par un échange d'énergie sans rayonnement suivant le processus



$$NH_3 + N_2^* \rightarrow NH_3^* + N_2.$$

A la température de l'azote liquide la molécule d'ammoniac métastable ainsi formée serait susceptible d'être excitée par les produits actifs de la

réaction pour donner lieu à une molécule à configuration instable $[NH_3]$; la réaction inverse $[NH_3] \rightarrow NH_3^*$ avec émission lumineuse non quantifiée serait responsable de la post-luminescence bleue.

D'un autre point de vue, la dissociation de NH_3 s'accompagne sans aucun doute de la formation de radicaux NH, à l'état fondamental $^3\Sigma^-$ en particulier, car il ne semble pas que la présence de NH^* ait pu être confirmée jusqu'ici dans le mélange gazeux sortant d'un tube à décharge à ammoniac. Il n'est donc pas interdit de penser que dans la réaction $N + NH_3$ dissocié des processus réactionnels entre N_2 ($B\ ^3\Pi_g$) et NH, du type par exemple de ceux préconisé par G. G. Manella et les auteurs pour l'excitation de la molécule N_2 $(C\ ^3\Pi)_{v=0,1}$ au cours de la réaction (N + H), prennent ici, du fait de l'augmentation de la concentration en radicaux NH, une importance beaucoup plus marquée conduisant ainsi normalement à une intensité relative $I_{2^e \text{ sys. pos. } N_2}/I_{1^{er} \text{ sys. pos. } N_2}$ plus importante.

(1) H. GUENEBAUT, G. PANNETIER et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1480.
(2) H. GUENEBAUT, G. PANNETIER et P. GOUDMAND, *J. Chim.Phys. Fr.*, 1961, p. 513-520.
(3) G. G. MANELLA, *J. Chem. Phys.* (Comment in the Letters to the Editor Section) (sous presse).
(4) R. W. LUNT et J. E. MILLS, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1955, p. 786.
(5) K. R. JENNINGS et J. W. LINNETT, *Trans. Farad. Soc.*, 56, 1960, p. 1737-1741.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay,
12, *rue Cuvier*
et *Faculté des Sciences de Reims, Laboratoire de Chimie générale* II,
26, *rue Simon.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination microcalorimétrique des caractéristiques d'un élément radioactif.* Note (*) de MM. **Yves Ozias**, **Henry Roux**, **Pierre Boivinet** et **Édouard Calvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Si elle n'a pas — et de très loin certes — la sensibilité des méthodes classiques de comptage puisque sa limite actuelle, pour une détermination précise, paraît être de l'ordre du microwatt, la mesure microcalorimétrique semble la plus directe, donc la plus sûre, pour les éléments émetteurs de rayonnements facilement absorbables (α et β) et, aussi, pour les très fortes activités γ ([1]). Récepteur non sélectif, l'élément microcalorimétrique intègre toute l'énergie absorbée, quelle que soit sa répartition spectrale. La détermination ne dépend ni de la forme ni de la dilution, ni surtout de l'autoabsorption de la source. La méthode calorimétrique permet donc, dans le cas de sources intenses, solides, massives, éprouvettes métalliques par exemple, un examen direct, sans traitement préalable et sans correction d'autoabsorption.

Comme préliminaire à l'analyse microcalorimétrique, quantitative et qualitative, de mélanges de radionuclides, étude actuellement poursuivie par l'un de nous, nous nous sommes proposés de retrouver les caractéristiques de sources définies de phosphore 32 et de soufre 35; l'iode 131 et le tantale 182 étant en cours d'étude.

L'appareil utilisé, le microcalorimètre différentiel à compensation du dernier type E. Calvet ([2]), ([3]), ([4]) mesure directement en régime permanent, après correction en régime variable ([5]) le flux thermique produit dans l'élément calorimétrique. Ce flux est proportionnel à la vitesse résultante des divers processus évoluant dans la cellule de l'appareil : l'enregistrement du thermogramme corrigé permet donc la fidèle analyse de la cinétique du phénomène étudié.

L'excellente stabilité du zéro expérimental de l'appareil permet d'abord l'enregistrement continu de la décroissance radioactive, donc une détermination directe de la période.

Mode opératoire. — L'échantillon radioactif est placé dans un tube d'acier inoxydable hermétiquement fermé de 70 mm de haut sur 16 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur glissant à frottement doux dans la cellule calorimétrique. Le contact thermique est assuré par une petite quantité d'huile de vaseline.

La stabilisation thermique est obtenue en laissant quelques heures le porte-échantillon au niveau des cônes équirépartiteurs, assez haut pour que son influence sur les thermocouples soit négligeable. Cette position limite a été définie expérimentalement et correspond à une distance de l'ordre de 20 cm entre le fond de la cellule et le fond du porte-échantillon.

Après enregistrement du zéro expérimental, le porte-échantillon est

descendu par un fil de nylon dans l'élément calorimétrique et le débit thermique enregistré.

Une expérience à blanc et un étalonnage obtenu en remplaçant dans le porte-échantillon, le radionuclide par une aiguille de radium de puissance thermique bien définie (9) complètent naturellement la détermination quantitative des grandeurs mesurées.

Nous avons retrouvé les valeurs classiques de la période :

— pour le phosphore 32 : 14,3 jours à 0,5 % près;

— pour le soufre 35 : 87,1 jour à 1 % près.

La détermination de l'énergie moyenne de désintégration présente un intérêt théorique plus grand car elle permet la vérification des valeurs obtenues par intégration du spectre des rayons β (6), (7).

Pour le phosphore 32 dans des expériences portant respectivement sur 31,90 et 105 mC, nous avons trouvé une énergie moyenne β de 0,690 MeV, en excellent accord avec la valeur admise dans la littérature (8); de même pour le soufre 35 nous avons fait des expériences portant respectivement sur 250 et 150 mC, nous avons trouvé une énergie moyenne β de 0,058 MeV. La seule perte d'énergie à envisager correspond à l'émission de rayons X secondaires (rayons de freinage des β, Bremsstrahlung). Dans les exemples que nous avons étudiés, cette énergie paraît négligeable, puisque nous retrouvons la valeur de l'énergie moyenne généralement admise.

Le cas de l'iode 131 est compliqué par la présence d'un rayonnement γ de 0,38 MeV et d'un descendant radioactif le xénon 131, émetteur γ de période 12 jours, d'énergie de l'ordre de 0,333 MeV pondérés; il faudra tenir compte de l'absorption de ces rayonnements dans les matériaux successivement rencontrés. Pour l'oxyde de tantale activé par irradiation dans la pile, la forme du produit pulvérulent, la durée de la période (115 jours) et la présence également d'un rayonnement γ accroissent assez considérablement les difficultés de l'étude en cours.

Les microcalorimètres utilisés avaient respectivement une sensibilité de 160 mm/cal.h et de 314,9 mm/cal.h, mais il est assez facile d'obtenir avec un galvanomètre plus sensible, une déviation de l'ordre de 2000 mm/cal.h, donc de travailler sur des quantités de sept et dix fois plus faibles, avec une excellente précision.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) O. E. Myers, *Calorimetric Radioactivity measurements Nucleonics*, novembre 1949, p. 37-47.
(2) E. Calvet, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1702.
(3) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson et Cie, Paris.
(4) E. Calvet et H. Prat, *Récents progrès en Microcalorimétrie*, Dunod, Paris.
(5) E. Calvet, F. Camia et Mlle Noël, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2135.
(6) C. D. Ellis et W. A. Wooster, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 117, 1927, p. 100.
(7) G. J. Neary, *Proc. Roy. Soc.*, A 175, 1940, p. 71.
(8) Ernst et Golosmith, *Experimental Nucleonics*.
(9) P. Boivinet et E. Calvet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1995.

(Laboratoire de l'Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C.N.R.S., Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la captation préférentielle du potassium par un précipité formé entre un détergent anionique et un détergent cationique.* Note de M. **Carel Jan van Oss**, présentée par M. Georges Champetier.

Lors de sa formation, un précipité de cétyltriméthylammonium-dodécylsulfate capte, relativement aux concentrations de départ, des quantités beaucoup plus grandes de potassium que de sodium.

Nous avons observé, lorsqu'un détergent anionique (dodécylsulfate de sodium), est précipité par une quantité équivalente d'un détergent cationique (céthyltriméthylbromure d'ammonium), que le précipité, après lavage par de l'eau distillée froide, contient presque autant de potassium que de sodium, alors que le mélange initial (avant centrifugation) contenait 300 fois moins de potassium que de sodium. (Le potassium étant présent comme impureté dans le dodécylsulfate de sodium, et également, en très petites quantités, dans le cétyltriméthylbromure d'ammonium.)

Expérience type. — 16 ml d'une solution aqueuse de 0,04 M de dodécylsulfate de sodium furent mélangés avec 16 ml d'une solution de 0,04 M de cétyltriméthylbromure d'ammonium à + 4°C. Afin d'obtenir une séparation rapide et totale entre le précipité ainsi formé et le surnageant, le mélange fut centrifugé à froid pendant 30 mn à 30 000 t/mn dans une ultracentrifugeuse Spinco-L (rotor n° 30). Une partie du précipité et le surnageant furent analysés par photométrie de flamme en potassium et sodium. Une autre partie du précipité (1 ml) fut lavée avec 32 ml d'eau distillée froide et recentrifugée à trois reprises, chaque fois après avoir prélevé 0,1 ml du précipité pour le dosage. Les résultats sont décrits dans le tableau I. Pour le dosage photométrique le précipité fut dissous dans un mélange chaud 50 % eau, 50 % éthanol.

Tableau I.

	Potassium (mM).	Sodium (mM).
0,04 M dodécylsulfate de sodium	0,135	42,5
0,04 M cétyltriméthyl-bromure d'ammonium	0,006	0,075
Surnageant	0,07	26,0
Précipité	2,0	23,0
Premier lavage :		
Eau de lavage	0,005	0,55
Précipité	2,1	4,0
Deuxième lavage :		
Eau de lavage	0,001	0,025
Précipité	1,7	3,0
Troisième lavage (lendemain) :		
Eau de lavage	0,004	0,011
Précipité	1,3	4,0

Dans le liquide initial il y avait environ 300 fois moins de potassium que de sodium, alors que dans le précipité formé il y avait seulement 11,5 fois moins de potassium que de sodium. Le premier lavage enlevait encore des quantités importantes de sodium, et presque pas de potassium, de sorte qu'il ne restait que deux fois plus de sodium que de potassium. Le deuxième lavage n'enlevait pratiquement que du sodium. Cependant le troisième lavage, fait le lendemain, enlevait des (petites) quantités sensiblement proportionnelles de potassium et sodium.

Des précipités vieux de plusieurs semaines ne montraient aucune préférence nette pour le potassium ou pour le sodium après lavage avec de l'eau distillée, ni après lavage avec des solutions équimoléculaires en KCl et NaCl de forces ioniques variées.

En ajoutant du KCl au mélange précipitant, l'enrichissement en potassium du précipité devient beaucoup moins important. Ceci cadre assez bien avec les calculs théoriques de Rice et Harris (1). La sélectivité pour le potassium de notre système est bien plus accusée que celle que nous avons signalée en 1959 (2), (3) avec une combinaison soluble dans l'eau de dodécylsulfate et d'albumine bovine, mais dans ce dernier cas les dosages avaient été faits quelque temps après la combinaison de l'albumine avec le dodécylsulfate. Notre système de combinaison d'une micelle anionique avec une micelle cationique a une certaine similarité avec l'échangeur de cations combiné avec un détergent cationique de Bonhoeffer (4) et Richter (5), qui avait une sélectivité Cl/Br.

L'explication complète de la préférence par le potassium lors de la précipitation de dodécylsulfate avec le cétyltriméthylbromure d'ammonium ne peut encore être donnée, mais le fait que le dodécylsulfate de potassium est moins soluble dans l'eau que le dodécylsulfate de sodium joue très probablement un rôle dans le mécanisme. L'effet que nous venons de constater pourrait ouvrir de nouvelles voies d'investigation sur l'énigme de la sélectivité potassium/sodium des systèmes vivants.

(1) S. A. RICE et F. E. HARRIS, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 8, 1956, p. 207.
(2) C. J. VAN OSS, D. ANNICOLAS et H. SIMONNET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 460.
(3) C. J. VAN OSS, H. SIMONNET et D. ANNICOLAS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 1959, p. 425.
(4) K. F. BONHOEFFER, *Disc. Faraday Soc.*, 21, 1956, p. 219.
(5) G. RICHTER, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 12, 1957, p. 247.

(Laboratoire de Biologie physicochimique, École Nationale Vétérinaire d'Alfort, Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure des phases mésomorphes du mélange eau-linolénate de sodium : étude par diffraction des rayons X.* Note (*) de Mlle **Françoise Husson**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans le mélange eau-linolénate de sodium, à différentes concentrations et à 22°, on montre par diffraction des rayons X l'existence de deux phases mésomorphes, les phases médiane et hexagonale complexe, dont on décrit la structure.

On sait que les lipides polaires forment avec l'eau des phases mésomorphes. Leur étude, poursuivie depuis plusieurs années dans notre laboratoire ([1]) au moyen de la diffraction des rayons X, nous a permis de découvrir une variété surprenante de structures, là où l'on ne postulait jusqu'alors qu'une phase lamellaire : aussi bien dans les lipides simples [savons et détergents ([2])], que dans des lipides d'origine biologique [phospholipides ([3])]. Pour ces derniers, nos résultats ont été confirmés par W. Stoeckenius ([4]), qui a pu observer au microscope électronique les structures des deux phases que nous avions décrites. W Stoeckenius s'est proposé alors d'apporter la même confirmation aux structures mésomorphes décrites dans ([2]), en étudiant un savon, le linolénate de sodium, choisi en raison de son insaturation qui permet de le fixer pour l'examen au microscope électronique. Comme nous n'avons pas étudié ce savon, nous avons dû en explorer le diagramme de phase et exposerons dans cette Note nos résultats.

L'échantillon de linolénate de sodium (sel de sodium de l'acide 9.12.15-octadécatrinoïque) nous a été fourni par W. Stoeckenius. La technique expérimentale et de calcul est exposée en détail dans ([2]).

Dans les diagrammes de diffraction des phases mésomorphes, on remarque, aux environs de s : 1/4,5 Å, une bande floue indiquant l'état désordonné des chaînes hydrocarbonées, et, aux petits angles, un ensemble de raies fines et nettes; celles-ci caractérisent chaque phase.

A 22°, nous avons trouvé :

— la phase médiane, pour des concentrations C comprises entre 0,23 et 0,54 (C, grammes de savon par gramme de mélange);

— une zone intermédiaire entre la phase médiane et le coagel, pour C compris entre 0,54 et 0,80. Nous y avons identifié la phase hexagonale complexe, qui n'y apparaît qu'en démixtion, soit avec la phase médiane, soit avec une autre phase qui ne se signale que par trop peu de raies pour qu'on puisse déterminer sa structure [mais qui pourrait être la phase rectangulaire, *cf.* ([2])].

Phase médiane. — Rappelons sa structure, établie et décrite en détail dans ([2]) : les molécules de savon s'associent en cylindres de longueur indéfinie, remplis par les chaînes hydrocarbonées quasi liquides, tapissés par les groupes polaires; ces cylindres sont disposés aux nœuds d'un réseau hexagonal bidimensionnel, et séparés les uns des autres par l'eau. Lorsque la concentration varie, la distance entre cylindres varie : mais,

si l'épaisseur de la couche d'eau entre cylindres change, le diamètre de ces cylindres reste constant, ainsi que la surface disponible en moyenne par groupe polaire à l'interface savon-eau. Ceci est le caractère distinctif de la structure médiane : nous l'avons observé pour tous les savons étudiés (²) (ainsi les savons de sodium à 100° ont une surface moyenne de 52 Å²); le linolénate en constitue un exemple supplémentaire.

Phase hexagonale complexe. — Sa structure est plus compliquée que celle de la phase médiane, et nous avons proposé pour elle le modèle suivant (²) : les molécules de savon constituent des cylindres, de longueur indéfinie, et creux, l'eau remplissant la cavité interne ainsi que l'espace entre cylindres. Les groupes polaires sont disposés à la surface de contact avec l'eau; les chaînes hydrocarbonées, à l'état quasi liquide, forment l'intérieur de la couche cylindrique. Enfin, les cylindres sont placés aux nœuds d'un réseau hexagonal bidimensionnel.

A cause des difficultés signalées dans l'étude de cette phase (en particulier de ses démixtions) nous n'en donnerons qu'un exemple : à $c = 0,57$, la distance entre les cylindres, mesurée expérimentalement, est 119 Å. Par un procédé décrit dans (²), on peut estimer à 25 Å le rayon du cylindre intérieur d'eau, et à 53 Å le rayon total du cylindre composé d'eau et de savon, la couche cylindrique ayant donc une épaisseur de 28 Å.

L'ensemble de ces données sur les phases médiane et hexagonale a permis à W. Stoeckenius de procéder à leur fixation et à leur examen au microscope électronique. Si la structure hexagonale complexe s'est avérée impossible à préserver par fixation, celle de la phase médiane a pu être fixée et observée, et les images publiées par Stoeckenius (⁴) s'accordent parfaitement avec notre modèle de structure.

TABLEAU I. — *Phase médiane.*

C.	d (Å).	d_a (Å).	S (Å²).
0,23	81,3	41,4	49
0,31	70,5	41,2	49
0,44	56,9	40,0	51
0,48	54,7	40,2	51
0,54	52,6	40,4	51

Dimensions des éléments de structure :
C, concentration en grammes de savon par gramme de mélange;
d, distance entre cylindres;
d_a, diamètre du cylindre de savon;
S, surface moyenne disponible par groupe polaire à l'interface.

(*) Séance du 4 décembre 1961.
(¹) Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.
(²) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660; F. Husson, H. Mustacchi et V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 668.
(³) F. Husson, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 945.
(⁴) W. Stoeckenius, *J. Bioph. and Bioch. Cytology* (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pression sur le mécanisme et la cinétique de la thermolyse du nitrate de thorium hydraté.* Note de MM. **Bernard Claudel** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans la décomposition des sels hydratés, la déshydratation est favorisée par un abaissement de la pression. La décomposition proprement dite peut, au contraire, être plus rapide sous la pression atmosphérique si, au cours du processus de déshydratation, le sel fond dans son eau de cristallisation et subit de ce fait une hydrolyse, qui produit des cristaux d'oxyde très finement dispersés catalysant la thermolyse.

Lors d'une précédente étude ([1]), nous avons montré avec Bussière, Renouf et Prettre, par l'emploi simultané sous pression atmosphérique de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique différentielle et de la méthode de l'émanation, que le nitrate de thorium pentahydraté se déshydrate d'abord en tétra, puis en trihydrate et que la déshydratation s'achève vers 190°, température à laquelle la dénitration a déjà commencé.

Nous avons repris cette étude sous vide par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle simultanée. La figure 1 donne les courbes obtenues par thermogravimétrie en montée linéaire à 2° par minute sous vide (courbe I) et sous pression atmosphérique (courbe II).

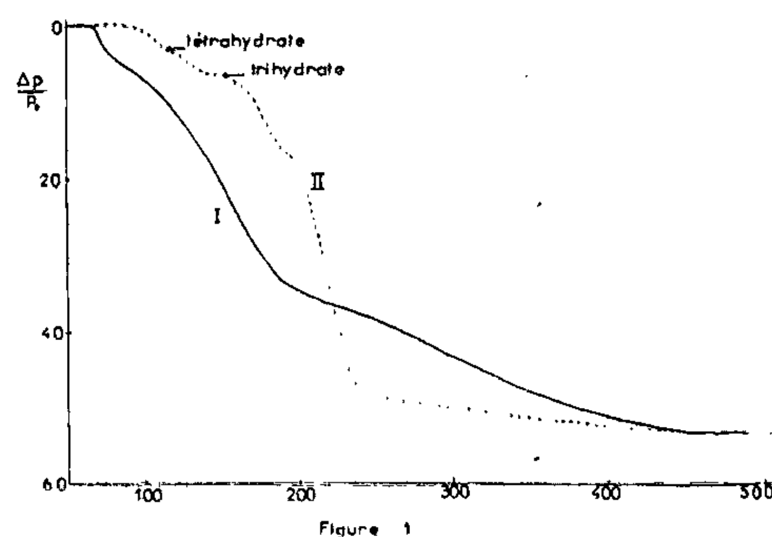


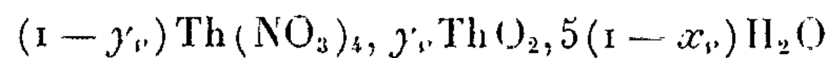
Figure 1

Au départ, la courbe I est normalement située au-dessous de celle obtenue à la pression atmosphérique. Mais les deux courbes se coupent à 224° et, jusqu'à 450°C, la perte de poids observée à la pression atmosphérique est plus importante que celle obtenue sous vide.

Nous avons attribué ce phénomène inhabituel à l'hydrolyse du sel de thorium. En effet, sous la pression atmosphérique, le nitrate fond dans son eau de cristallisation et subit une hydrolyse à l'état dissous, alors que sous vide l'eau s'échappe du cristal à l'état gazeux. Il y a par conséquent, dans l'échantillon traité à une température donnée, plus de thorine sous pression atmosphérique que dans celui soumis au vide. L'analyse radiocristallographique confirme que la thorine apparaît en faible proportion dès 190° dans l'air, et seulement à partir de 350° sous vide.

Mais cette quantité supérieure de thorine ne suffit pas à rendre compte de l'intersection des deux courbes.

Soient en effet x_v et y_v les degrés d'avancement de la déshydratation et de la dénitration sous vide. Si l'on part d'une mole de pentahydrate, le solide partiellement dissocié a pour formule :



$$(1 - y_v)\,Th(NO_3)_4,\ y_v\,ThO_2,\ 5(1 - x_v)\,H_2O$$

et pour masse :

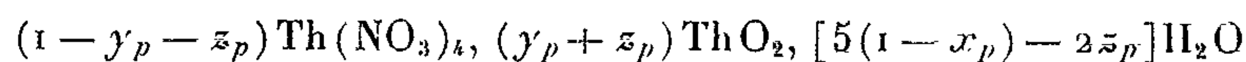
$$M_v = (1 - y_v)480 + 264\,y_v + 5(1 - x_n)\,18.$$

Soient de même sous la pression atmosphérique x_p et y_p les degrés d'avancement de la déshydratation et de la dénitration, et z_p celui de l'hydrolyse, que nous représentons par



$$Th(NO_3)_4 + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow ThO_2 + 4\,HNO_{3(g)}.$$

La formule du produit intermédiaire est



$$(1 - y_p - z_p)\,Th(NO_3)_4,\ (y_p + z_p)\,ThO_2,\ [5(1 - x_p) - 2z_p]\,H_2O$$

et sa masse :

$$M_p = (1 - y_p - z_p)480 + (y_p + z_p)264 + [5(1 - x_p) - 2\,z_p]\,18.$$

La différence ΔM entre les deux pertes de poids sous pression atmosphérique et sous vide à une même température est

$$\Delta M = M_p - M_v = 480(y_v - y_p - z_p) + 264(y_p - y_v + z_p) + 18[5(x_v - x_p) - 2z_p].$$

Quand la déshydratation est achevée sous vide et sous air, $x_v = x_p = 1$. Si l'on pose alors $\Delta y = y_v - y_p$, et si z_f est le degré final d'hydrolyse, on a

$$\Delta M = (\Delta y - z_f)\,216 - 36\,z_f.$$

La figure 1 montre qu'à 190°, cette quantité est positive :

$$\Delta M_1 = (\Delta y_1 - z_f)\,216 - 36\,z_f > 0.$$

A plus haute température,

$$\Delta M_2 = (\Delta y_2 - z_f)\,216 - 36\,z_f \qquad \text{et} \qquad \Delta M_2 - \Delta M_1 = (\Delta y_2 - \Delta y_1)\,216.$$

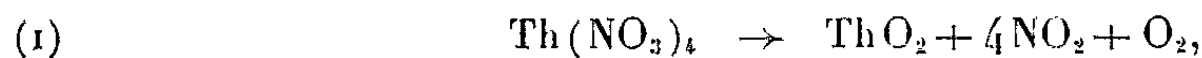
Puisque les deux courbes se coupent à 224°, c'est qu'au-dessus de cette température, ΔM_2 est négatif, donc que Δy_2 est inférieur à Δy_1, ce qu'on peut écrire :

$$(y_2 - y_1)_v < (y_2 - y_1)_p$$

et l'on voit que z_f n'intervient pas dans cette inégalité. Ceci signifie que les deux courbes se coupent non pas du fait de la quantité de thorine formée par hydrolyse, mais parce que la dénitration sous vide est plus lente que la dénitration sous pression atmosphérique.

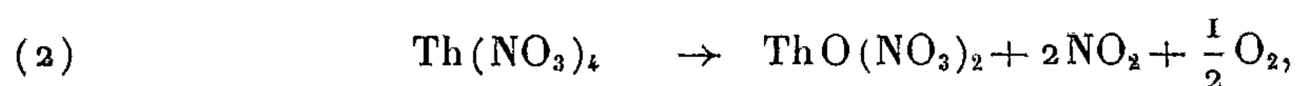
Pour interpréter ce fait, nous avons supposé que les très petits cristallites de thorine formés par l'hydrolyse jouent le rôle de germes vis-à-vis de la

dénitration. Dès lors, cette dénitration se trouve accélérée, et orientée selon la réaction

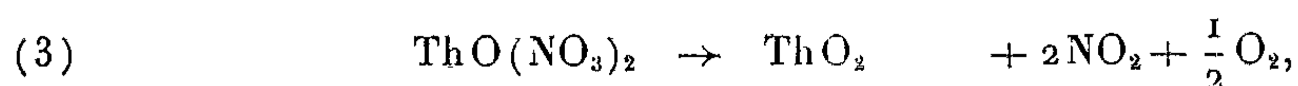


$$(1) \qquad Th(NO_3)_4 \rightarrow ThO_2 + 4NO_2 + O_2,$$

alors que sous vide, la dénitration a lieu en deux étapes :



$$(2) \qquad Th(NO_3)_4 \rightarrow ThO(NO_3)_2 + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2,$$



$$(3) \qquad ThO(NO_3)_2 \rightarrow ThO_2 + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2,$$

toutes deux plus lentes que (1).

Les analyses chimiques montrent en effet que le solide correspondant au changement de pente de la courbe I vers 200° a une composition très voisine de celle du nitrate de thoryle, dont la formation passe totalement inaperçue sur la courbe II.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé les deux thermogravimétries suivantes :

L'une est commencée sous vide jusqu'à 170°, c'est-à-dire jusqu'à déshydratation complète sans hydrolyse, puis poursuivie à la pression atmosphérique : la courbe obtenue est, dans son ensemble, identique à celle observée en opérant continuellement sous vide (courbe I).

L'autre, au contraire, est conduite à pression atmosphérique jusqu'à 190°, c'est-à-dire jusqu'à la fin de l'hydrolyse partielle, puis terminée sous vide. La courbe est identique à celle donnée par une thermogravimétrie effectuée uniquement à la pression ordinaire.

Notre hypothèse semble donc parfaitement vérifiée et est vraisemblablement applicable à d'autres hydrates de sels de métaux lourds. Nous pouvons conclure que dans certaines thermolyses, le fait d'opérer sous pression atmosphérique plutôt que sous vide ne se traduit pas nécessairement et uniquement par une diminution de la vitesse. Il est possible d'observer un changement de mécanisme et une modification de la cinétique tels que la vitesse, comme dans le cas étudié ici, soit augmentée sous l'influence des produits de l'une des étapes du processus réactionnel.

(1) P. Bussière, B. Claudel, J.-P. Renouf, Y. Trambouze et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 668.

(Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Diagramme d'équilibre du système* La_2O_3-Y_2O_3. Note (*) de Mme **Jeannine Cassedanne** et M. **Hubert Forestier**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude du système La_2O_3-Y_2O_3 met en évidence l'existence de solutions solides α et β de même type de structure que La_2O_3 (hexagonal) et Y_2O_3 (cubique), ainsi que celle de deux composés définis : La_2O_3, Y_2O_3 déjà connu et 3 La_2O_3, Y_2O_3, non signalé jusqu'à présent, et qui est seul stable à haute température.

L'étude du diagramme d'équilibre du système binaire La_2O_3-Y_2O_3 complète celle du triangle Fe_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3. Les diagrammes d'équilibre des systèmes Fe_2O_3-La_2O_3 [1] et Fe_2O_3-Y_2O_3 [2] ont été publiés antérieurement.

Les échantillons $x\,La_2O_3$, $(1-x)\,Y_2O_3$ préparés par coprécipitation des hydroxydes, sont chauffés à différentes températures, pendant 24 h, trempés à l'air et examinés aux rayons X, à l'aide d'une chambre P. M. de Wolff, associée à un monochromateur Guinier (rayonnement K α du cuivre).

Les spectrogrammes mettent en évidence (*fig.* 1) :

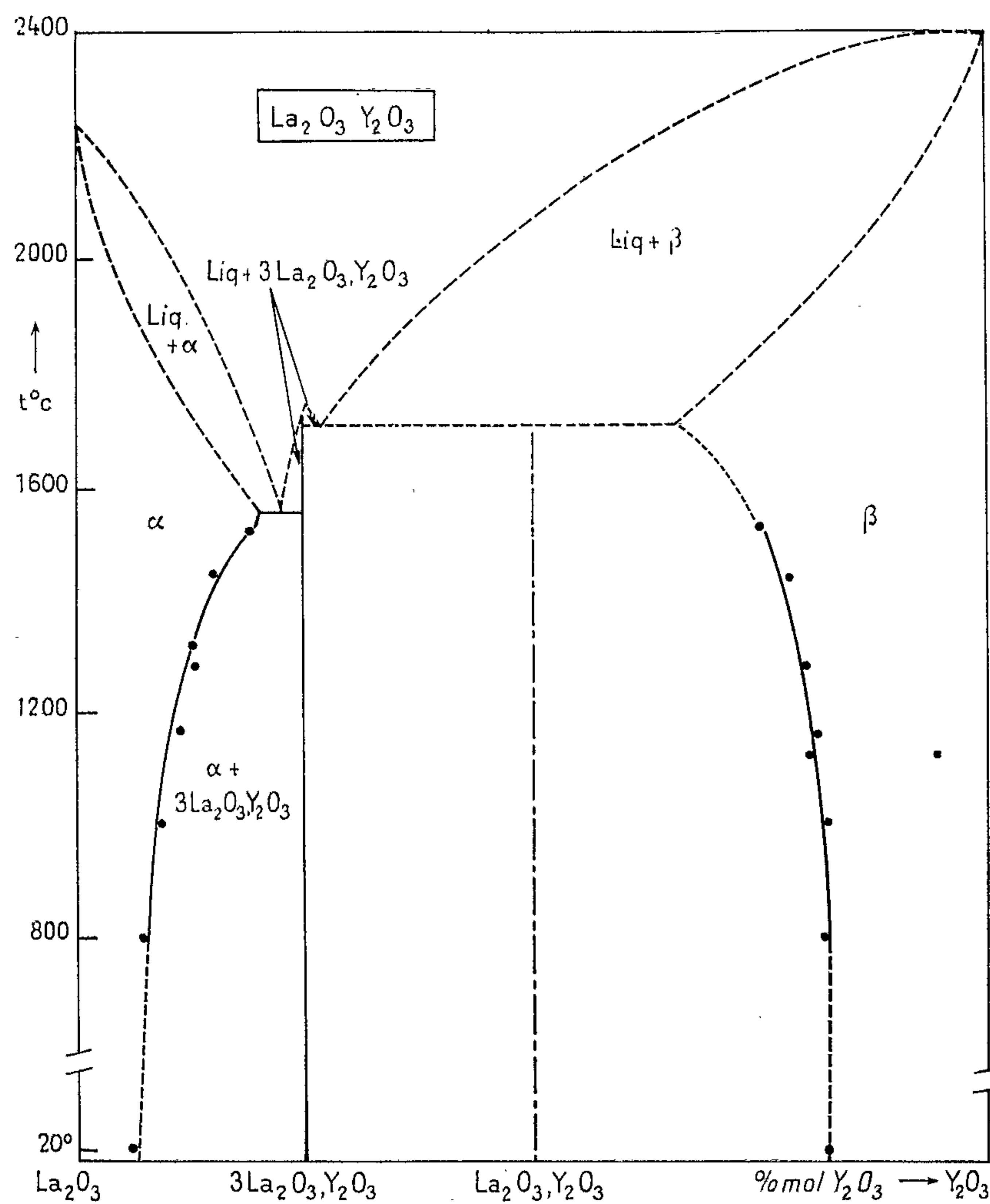
1° Deux zones de solutions solides, l'une (solution solide α) ayant la structure de La_2O_3 hexagonal, l'autre (solution solide β) celle de Y_2O_3 cubique. Les limites de chaque solution solide ont été déterminées en représentant graphiquement, pour chaque isotherme, la variation des paramètres de maille de la solution solide en fonction de la composition; ces paramètres varient linéairement jusqu'à l'apparition d'une seconde phase, puis demeurent constants dans le domaine à deux phases, quelle que soit la composition. L'intersection des deux parties de droites ainsi obtenues indique la limite de la solution solide. Nous avons utilisé pour cela les raies $(10\bar{1}1)$ et $(20\bar{2}1)$ dans le cas des solutions solides α et les raies (226) et (444) dans les cas des solutions solides β.

Tableau I.

hkl.	$\sin^2\theta$ obs.	$\sin^2\theta$ calc.	*hkl.*	$\sin^2\theta$ obs.	$\sin^2\theta$ calc.
200	0,0156	0,0156	420	0,0781	0,0781
202	0,0230	0,0230	316	0,1057	0,1056
124	0,0489	0,0491	405	0,1087	0,1087
133	0,0557	0,0556	521	0,1155	0,1150
232	0,0585	0,0582	522	0,1202	0,1206
205	0,0614	0,0618	108	0,1223	0,1225
400	0,0629	0,0625	317-516	0,1300	0,1296
411	0,0681	0,0682	444	0,1543	0,1544
330	0,0701	0,0702	614	0,1743	0,1748
414	0,0734	0,0738			

2° Un composé défini pour la composition 3 La_2O_3, Y_2O_3. Nous proposons la formule 3 La_2O_3, Y_2O_3 car l'examen des diagrammes X indique une seule phase pour cette proportion. Le point de fusion de ce composé est 1 750° ∓ 30°C.

Son groupe de symétrie et ses paramètres de maille ont été déterminés par une méthode analytique d'étude des diagrammes de poudres ([3]). La correspondance entre les $\sin^2\theta$ observés et les $\sin^2\theta$ calculés est inscrite dans le tableau I.



Ce composé quadratique, de structure D_4^2 (P_4, 2_1, 2) a pour paramètres :

$$a = 12,33 \text{ Å}, \qquad c = 17,80 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1,44.$$

3° Un composé de formule La_2O_3, Y_2O_3 ([4]) qui se transforme en 3 La_2O_3, Y_3O_2 (et Y_2O_3), pour des durées et des températures de recuit convenablement choisies. Les résultats expérimentaux des traitements thermiques effectués sur des hydroxydes coprécipités en proportions équimoléculaires

indiquent qu'au-dessous de 1 350°C la proportion de La_2O_3, Y_2O_3 est beaucoup plus importante que celle de 3 La_2O_3, Y_2O_3. Mais au-dessus de 1 350°C, on constate le phénomène inverse. En outre, la composition équimoléculaire, fondue, puis trempée est constituée par un mélange de 3 La_2O_3, Y_2O_3 et Y_2O_3, sans traces de La_2O_3, Y_2O_3. Il semble donc que le composé 3 La_2O_3, Y_2O_3 soit le seul stable à haute température.

Dans le diagramme, les zones de liquidus présumé ont été indiquées en pointillé.

Cette étude a permis de préciser les domaines d'existence des différentes phases et mis en évidence le composé nouveau : 3 La_2O_3, Y_2O_3, dans le système La_2O_3-Y_2O_3.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) J. CASSEDANNE et H. FORESTIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2898.

(2) J. CASSEDANNE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3261.

(3) A. J. BRADLEY et A. TAYLOR, *Phil. Mag.*, 7, n° 23, 1937, p. 1049; H. LIPSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43; N. F. M. HENRY, H. LIPSON et W. A. WOOSTER, *The interpretation of X-rays diffraction photographs*, Mac Millan and Co Ltd, Londres, 1951.

(4) N. N. PADUROW et C. SCHUSTERIUS, *Sond. Ber. Deutsch. Keram. Gesellschaft*, B. 32, H. 10, 1955, p. 290.

(*Faculté des Sciences de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Sur l'équilibre des méthylcyclopentènes.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain**, **Louis Bassery** et **Raymond Maurel**, présentée par M. Paul Pascal.

Le mélange à l'équilibre a été obtenu vers 200°C à partir de divers méthylcyclopentènes purs et sur divers catalyseurs. Il est essentiellement formé de méthyl-4 cyclopentène (98 %).

Au cours de nos travaux antérieurs, l'isomérisation du cyclohexène en méthylcyclopentènes a servi pour caractériser l'activité de divers catalyseurs acides, en phase vapeur, au voisinage de 200°C ([1]), ([2]).

Nous avons remarqué dès lors que les mélanges obtenus aux temps de contact les plus élevés étant très riches en méthyl-4 cyclopentène, cet isomère devait être le plus stable des trois méthylcyclopentènes possibles, à savoir les méthyl-1 (I), méthyl-3 (II) et méthyl-4 cyclopentène (III).

Cette observation se trouve en contradiction directe avec une Note récente de E. Gil-Av et J. Shabtai ([3]) qui donnent la composition suivante du mélange à l'équilibre des méthylcyclopentènes, obtenu à 250° sur une alumine Alcoa :

(A)	(I)	80 %	T = 250°C.
	(II)	12,9 »	
	(III)	6,3 »	

Nous avons donc entrepris, pour éclaircir ce point, de rechercher l'équilibre des méthylcyclopentènes vers 200°C, en présence de divers catalyseurs.

1° *Catalyseurs acides.* — Le catalyseur silicophosphorique s'est montré l'un des plus actifs de cette catégorie vers 200° en phase vapeur.

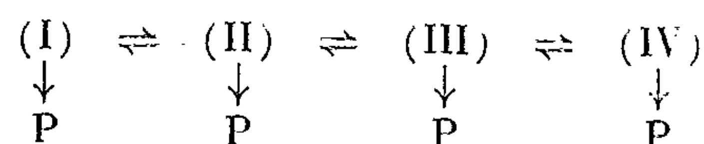
Nous avons réalisé un montage à recyclage dans lequel une pompe renvoie au four de catalyse les vapeurs condensées, ce qui permet de prolonger le contact aussi longtemps qu'on observe un changement de la composition du liquide, suivie par chromatographie.

Partant de cyclohexène (IV), et travaillant en phase vapeur à 250°C, on observe une disparition rapide de (IV), pratiquement complète en 8 h. L'équilibre des méthylcyclopentènes formés s'établit au bout de 17 h et reste inchangé jusqu'à 24 h : on arrête alors l'opération. Le mélange obtenu a la composition suivante :

(B)	(I)	2- 2.5 %	T = 250°C
	(II)	0	
	(III)	97-98 »	

Si ces essais confirment pleinement nos premiers résultats ([2]), ils peuvent être contestés à cause de la formation concomitante d'une masse appréciable de polymères (75 à 80 % du corps de départ). Il se pourrait donc

que le mélange obtenu ne corresponde pas à un véritable équilibre, mais simplement à un état stationnaire dans lequel la polymérisation draine à des vitesses différentes les diverses oléfines :



Nous avons donc recherché, pour échapper à cette critique, un catalyseur d'isomérisation donnant peu ou pas de polymérisation, ce qui nous a conduit aux catalyseurs basiques.

2° *Catalyseurs basiques.* — Le « benzylsodium », préparé à l'avance par réaction de l'orthochlorotoluène et du sodium dans le toluène à reflux, à l'abri de l'oxygène, selon Pines et coll. [4], est un bon catalyseur de déplacement de double liaison sans isomérisation squelettale ni polymérisation.

Nous sommes donc partis de méthylcyclopentènes et les avons soumis à l'action de ce catalyseur basique à 200°, en autoclave rotatif (phase liquide).

Des prises analysées à intervalles réguliers permettent de suivre l'évolution du mélange sans arrêter l'opération qui dure plusieurs jours.

Le méthyl-1 cyclopentène, préparé par synthèse à partir de la méthylcyclopentanone, conduit au bout de 200 à 300 h à des mélanges de composition fixe suivante (C) :

(C)	(I)	1,5- 2,5 %	T = 200°C
	(II)	0	
	(III)	97,5-98,5 »	

Dans les mêmes conditions, le méthyl-3 cyclopentène (II) préparé sans ambiguïté à partir du cyclopentadiène (chloro-3 cyclopentène, puis réaction de Grignard), conduit plus rapidement à des mélanges très voisins :

(D)	(I)	2 %	T = 200°C
	(II)	0	
	(III)	98 »	

Une étude cinétique complète est possible, et sera l'objet d'une publication ultérieure.

En conclusion, *le mélange à l'équilibre est formé de méthyl-4 cyclopentène* (III) *presque pur.*

Cette isomérisation constitue même une méthode de préparation de l'hydrocarbure (III) dont on ne connaît pas de synthèse pratique.

Vu la faible thermicité des réactions de déplacement de doubles liaisons, cette conclusion doit rester correcte dans un domaine assez large de températures au voisinage de 200°C, et en particulier à 250°C.

Les résultats contradictoires de Gil-Av et Shabtai (mélange A à 250°) semblent tenir essentiellement à la faible activité du catalyseur alumine,

qui ne permet pas d'atteindre à ces températures, dans un temps raisonnable, l'équilibre des méthylcyclopentènes.

Nous avons observé que cette transformation est très lente sur une alumine commerciale, même à 400-500° : l'isomérisation du cyclohexène dans ces conditions nous donne surtout du méthyl-1 cyclopentène (I), et un peu de méthyl-3 (II); le méthyl-4 cyclopentène n'apparaît qu'aux plus hautes températures (500°) et pour les grands temps de contact [1].

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) J.-E. GERMAIN, L. BASSERY et M. BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 958.

(2) J.-E. GERMAIN et M. BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1000.

(3) E. GIL-AV et J. SHABTAI, *Chem. and Ind.* (London), 1959, p. 1630.

(4) H. PINES et H. E. ESCHINAZI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6314.

(*Faculté des Sciences, Service de Chimie générale, 103, rue Barthélémy-Delespaul, Lille.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Dosage potentiométrique par oxydation ou réduction électrolytique contrôlée d'un système bivalent comportant des formes intermédiaires.* Note de M. **Eugène Lewartowicz** et Mme **Jacqueline Costa**, présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode de dosage, établie précédemment pour des systèmes oxydoréducteurs simples, est étendue au cas des systèmes comportant deux étapes électrochimiques successives. Elle permet d'évaluer soit la concentration lorsque les constantes de formation des formes intermédiaires, monomère et dimère, sont connues, soit au contraire ces constantes lorsqu'on connaît la concentration du système.

Dans une Note antérieure (1), l'un de nous a proposé une méthode de dosage potentiométrique des systèmes oxydoréducteurs réversibles, consistant à supprimer les doses habituelles d'un réactif titrant et à les remplacer par des quantités connues d'électricité ΔQ. L'intérêt de cette méthode, qui s'apparente à la fois à la coulométrie et à la potentiométrie dérivée, consiste dans le fait qu'elle réunit les avantages de ces deux techniques électroanalytiques classiques sans présenter toutefois leurs inconvénients respectifs. C'est ainsi que cette méthode est aussi rapide que la potentiométrie, c'est-à-dire beaucoup plus rapide que la coulométrie, tout en ne nécessitant pas comme cette dernière l'introduction d'un réactif chimique dans la solution titrée.

Il a été établi alors que, dans le cas des systèmes composés uniquement d'une forme réduite et d'une forme oxydée, la concentration équivalente globale du système, γ, s'exprime par la formule

$$(1) \qquad \gamma = z(c_r + co) = \frac{4\,\mathrm{RT}}{z\mathcal{F}^2\mathrm{V}}\left(\frac{d\mathrm{Q}}{d\mathrm{E}_{\text{éq}}}\right)_{\max},$$

dans laquelle : z représente le nombre d'électrons échangés dans la réaction $\mathrm{Ox} + z\,\bar{e} \rightleftharpoons \mathrm{Red}$, c_r et co les concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur, V le volume de la solution. $(d\mathrm{Q}/d\mathrm{E}_{\text{éq}})_{\max}$ est la valeur maximale (correspondant à $c_r = co$) de la dérivée de la quantité d'électricité par rapport à la tension réversible d'équilibre. $(d\mathrm{Q}/d\mathrm{E}_{\text{éq}})_{\max}$ est accessible expérimentalement avec une très bonne précision, même si la valeur de $\mathrm{E}_{\text{éq}}$ correspondante (potentiel normal E_0) est incertaine. En effet, la courbe $(d\mathrm{Q}/d\mathrm{E}_{\text{éq}}) = f(\mathrm{E}_{\text{éq}})$ est très aplatie dans un domaine s'étendant à plusieurs millivolts de part et d'autre de E_0.

Cette formule a été vérifiée avec succès dans le cas des systèmes $Fe^{3+} - Fe^{2+}$, $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ et quinone-hydroquinone (2), (3).

Cependant, de nombreux systèmes oxydoréducteurs bivalents, en particulier organiques, se caractérisent par l'existence de formes intermédiaires stables (4), (5). Il nous a semblé intéressant d'étendre à de tels systèmes notre méthode de dosage.

Considérons une solution comportant un grand excès d'un électrolyte support, dans laquelle se trouveront en général les quatre formes suivantes : une forme totalement réduite Red, une forme totalement oxydée Ox et deux formes intermédiaires, monomère M et dimère D. Si l'on désigne par c_m et c_d les concentrations molaires respectives de ces deux dernières formes, on peut écrire :

$$\gamma = 2(c_r + co + c_m + 2c_d) = \text{Cte}. \tag{2}$$

Par ailleurs, les concentrations des constituants du système sont reliées entre elles par les relations

$$c_m^2 = k_m co\, c_r \tag{3}$$

et

$$c_d = k_d co\, c_r, \tag{4}$$

dans lesquelles k_m et k_d sont les constantes de formation respectives du monomère et du dimère, correspondant aux équilibres chimiques $Ox + \text{Red} \rightleftharpoons 2\,\text{M}$ et $Ox + \text{Red} \rightleftharpoons \text{D}$.

Si l'on place dans la solution considérée un métal inattaquable, la tension réversible $E_{\text{éq}}$ de l'électrode ainsi formée sera telle que

$$E_{\text{éq}} - E_0 = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{co}{c_r} = \varepsilon, \tag{5}$$

E_0 représentant le potentiel normal du système $Ox + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}$.

Le système des quatre équations (2) à (5) permet d'exprimer les concentrations partielles, en particulier c_0 et c_r en fonction de ε :

$$c_r = \frac{1}{2}\gamma \frac{1}{\sqrt{\left(\operatorname{ch}\frac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT} + \frac{1}{2}\sqrt{k_m}\right)^2 + \gamma k_d} + \operatorname{ch}\frac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT} + \frac{1}{2}\sqrt{k_m}} \exp\frac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT}, \tag{6}$$

$$c_r = \frac{1}{2}\gamma \frac{1}{\sqrt{\left(\operatorname{ch}\frac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT} + \frac{1}{2}\sqrt{k_m}\right)^2 + \gamma k_d} + \operatorname{ch}\frac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT} + \frac{1}{2}\sqrt{k_m}} \exp\left(-\frac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT}\right). \tag{7}$$

Supposons qu'on place la solution considérée dans le compartiment principal d'une cellule d'électrolyse et qu'à l'aide d'une source extérieure, on y fasse passer un courant électrique afin de réduire complètement les formes oxydée et intermédiaires du système. Si cette opération est effectuée dans des conditions telles qu'aucune réaction concurrente ne puisse se produire, la loi de Faraday peut être appliquée et la quantité d'électricité employée s'exprime par

$$Q = \mathcal{F}V(2co + c_m + 2c_d), \tag{8}$$

ou bien, en tenant compte de l'équation (2), par

$$Q = \frac{1}{2}\mathcal{F}V\gamma + \mathcal{F}V(co - c_r), \tag{9}$$

En dérivant cette dernière expression par rapport à ε, on obtient, compte tenu des expressions (6) et (7) :

$$(10) \qquad \frac{dQ}{d\varepsilon} = \mathcal{F}V\frac{d(co - c_r)}{d\varepsilon} = \frac{\mathcal{F}^2 V}{RT}\,\frac{\operatorname{ch}\dfrac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT} - \dfrac{1}{\sqrt{\Delta}}\operatorname{sh}^2\dfrac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT}}{\sqrt{\Delta} + \operatorname{ch}\dfrac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT} + \dfrac{1}{2}\sqrt{k_m}},$$

où

$$\Delta = \left(\operatorname{ch}\frac{\mathcal{F}\varepsilon}{RT} + \frac{1}{2}\sqrt{k_m}\right)^2 + \gamma k_d.$$

La fonction (10) présente, pour $\varepsilon = 0$, un extremum dont la valeur est

$$(11) \qquad \left(\frac{dQ}{d\varepsilon}\right)_0 = \frac{\mathcal{F}^2 V}{RT}\,\frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{1}{2}\sqrt{k_m}\right)^2 + \gamma k_d} + 1 + \frac{1}{2}\sqrt{k_m}}.$$

Nous voyons qu'il est possible, en mesurant seulement $(dQ/d\varepsilon)_0$, de déterminer la concentration globale d'un système dont les valeurs de k_m et de k_d sont connues :

$$(12) \qquad \gamma = \frac{RT}{\mathcal{F}^2 V}\left(\frac{dQ}{d\varepsilon}\right)_0\left[\frac{RT}{\mathcal{F}^2 V}\left(\frac{dQ}{d\varepsilon}\right)_0 k_d + 2 + \sqrt{k_m}\right].$$

Cette expression générale se simplifie lorsque l'une ou l'autre des constantes k peut être négligée. Si k_m et k_d peuvent être négligées simultanément, on retrouve la formule (1) appliquée à un système bivalent sans étapes intermédiaires.

Lorsque les valeurs de k_m et k_d sont inconnues, la formule (11) permet leur détermination à condition qu'on connaisse la concentration γ du système. En effet, si l'on établit un graphique en portant en abscisses $x = (dQ/d\varepsilon)_0\, RT/\mathcal{F}^2 V$ et en ordonnées $y = \gamma/x$, la pente de la droite obtenue sera égale à k_d et l'ordonnée à l'origine à $2 + \sqrt{k_m}$.

La méthode exposée a été appliquée au cas du système phénanthrènequinone-phénanthrènehydroquinone-3-sulfonate de potassium, étudié antérieurement par Michaelis ([6]), ([7]). A partir d'une série de solutions dont les concentrations allaient de M/100 à M/10 000, nous avons pu vérifier la formule (12) et déterminer les constantes de formation des formes intermédiaires, semiquinone et quinhydrone. Les résultats obtenus dans SO_4N_2 1 N, à 25°C, $k_m < 10^{-3}$ et $k_d = 290 \pm 15$ l/mol, concordent bien avec ceux de Michaelis.

([1]) E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1580.
([2]) E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1812.
([3]) E. Lewartowicz, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 267.
([4]) L. Michaelis et M. P. Schubert, *Chem. Rev.*, 22, 1938, p. 437.
([5]) G. Schwarzenbach, 8e *Conseil de Chimie Solvay*, 1950, R. Stoops, Bruxelles, 1951, p. 401.
([6]) L. Michaelis et M. P. Schubert, *J. Biol. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 133.
([7]) L. Michaelis et E. S. Fetcher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2460.

(*Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Comportement de l'ion manganeux dans l'électrolyse d'extraction du zinc en présence d'acide formique.* Note (*) de M. **Mehdi Ghodsi**, Mme **Carmen Capel-Boute** et M. **Claude Decroly**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'ion manganeux n'a aucune influence sur l'effet de dépolarisation anodique, obtenu sur anodes palladiées, dans l'électrolyse du sulfate de zinc en présence d'acide formique et d'acide sulfurique, mais on ne peut obtenir, dans ces mêmes conditions, son oxydation anodique sous forme de bioxyde de manganèse.

Un ensemble de recherches, effectuées précédemment dans notre laboratoire (1) à (5), ont montré que la polarisation anodique, dans l'électrolyse d'extraction du zinc en milieu sulfurique, pouvait être notablement abaissée en présence d'acide formique, si l'on utilise une anode palladiée.

En milieu sulfurique, l'oxydation de l'acide formique s'effectue, sur le palladium palladié, *à densité de courant constante*, avec une tension anodique variable en fonction du temps (6), présentant trois paliers bien distincts, dont le second enveloppe les maximums d'une série d'oscillations plus ou moins importantes. Les travaux de Duby (4) et de Verlaeten (5) ont montré que l'oxydation de l'acide formique se produit encore ainsi dans une solution de sulfate de zinc. De plus, ils ont constaté :

1° que la durée du premier palier, au bas potentiel, est fonction de la qualité du palladiage de l'anode (effectué aussi bien sur palladium poli que sur graphite) et de la concentration en acide formique;

2° qu'il est possible de supprimer les oscillations au palier moyen par une densité de courant suffisante ($D_a = 4$ A/dm^2);

3° qu'en réalisant une rupture automatique du circuit de 20 s, lorsque la tension aux bornes de la cellule a atteint une valeur prédéterminée (2,4 à 2,6 V pour une distance entre électrodes de 2,5 cm), correspondant au début du palier supérieur de la polarisation anodique, l'électrolyse peut reprendre à basse tension (dans ce cas, environ 1 V, *fig.* 1, courbe *a*, $D_a = 4$ A/dm^2);

4° qu'il est possible ainsi de réaliser des cycles répétés, permettant l'extraction cathodique du zinc avec une consommation spécifique d'énergie réduite à moins de 50 % de la valeur habituelle;

5° que la quantité d'acide formique théoriquement nécessaire peut être calculée sur la base de la réaction d'oxydation directe $HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e$ mais que sa concentration dans la solution doit toujours excéder environ 10 g/l.

6° que la durée du palier à bas potentiel, au cours de ces cycles répétés, diminue en fonction du temps, à la fois par altération du palladiage et diminution de la concentration en acide formique, mais que la durée de vie

des anodes peut être compatible avec le rythme de manutention des cathodes dans l'industrie.

Cependant, dans les conditions industrielles normales, l'ion manganeux toujours présent dans l'électrolyte, est oxydé sur les anodes de plomb passivé, et l'on récupère au fond des bacs d'électrolyse le bioxyde de manganèse nécessaire à l'épuration de la solution avant électrolyse. Le présent travail avait donc pour but d'étudier les effets du comportement anodique de l'ion manganeux dans les conditions d'électrolyse indiquées ci-dessus, permettant de bénéficier de l'action dépolarisante de l'acide formique.

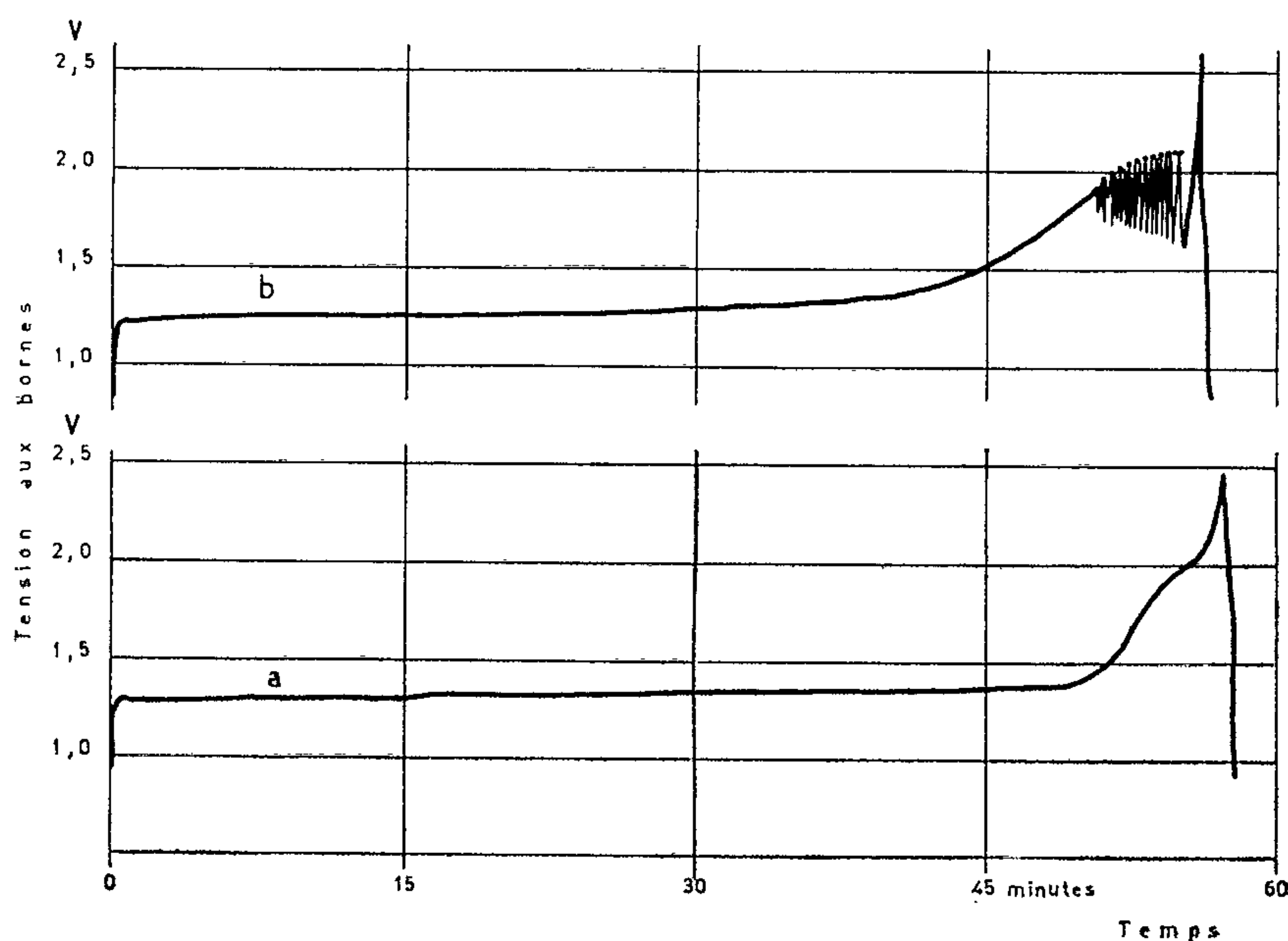


Fig. 1. — Tension aux bornes de la cellule en fonction du temps.

a. Exemple d'un cycle (le 11e) obtenu avec anode de graphite palladié au cours d'une électrolyse de longue durée, avec circulation de la solution contenant environ : SO_4H_2, 49 g/l; Zn^{++}, 50 g/l; HCOOH, 46 g/l.

L'absence d'oscillations au palier moyen résulte d'une densité de courant suffisamment élevée (D_a = 4 A/dm², D_c = 4 A/dm²). Rendement de courant cathodique moyen : 90 %.

b. Exemple d'un cycle (le 3e) obtenu avec anode de graphite palladié au cours d'une électrolyse sans circulation de la solution, contenant initialement : SO_4H_2, 49 g/l; Zn^{++}, 50 g/l; HCOOH, 46 g/l; Mn^{++}, 5 g/l.

La densité de courant utilisée (D_a = 2 A/dm², D_c = 4 A/dm²) permet ici d'observer les oscillations au palier moyen. Rendement de courant cathodique moyen : 91,5 %.

Pour permettre la comparaison directe des résultats, la technique expérimentale et les solutions utilisées ont été tout à fait analogues à celles employées par Duby (4) et Verlaeten (5), sauf qu'on a fait des additions de 5 à 20 g/l d'ion manganeux aux solutions acides de sulfate de zinc contenant initialement 50 g/l d'ion Zn^{++}, 49 g/l SO_4H_2 et 46 g/l HCOOH.

Dans ces conditions, toutes les constatations précédentes ont été vérifiées, aussi bien sur anodes de palladium palladié que sur anodes de graphite

palladié. Non seulement l'ion manganeux n'influence pas les conditions d'oxydation de l'acide formique, mais il ne diminue en rien ni son action dépolarisante dans l'électrolyse d'extraction du zinc (*fig.* 1, courbe *b*, $D_a = 2$ A/dm²) ni la durée de vie des anodes palladiées, ni le rendement cathodique d'extraction du métal.

Cependant, en aucun cas, même après une durée d'électrolyse de 22 h, avec coupures automatiques de la tension à 2,4 V, au cours de laquelle la durée moyenne des cycles diminue de 35 mn (pour les premiers) à 7 mn (pour les derniers), on ne constate la formation de bioxyde de manganèse.

Au cours d'expériences semblables, effectuées sans interruption de courant, ce qui permettait à la tension aux bornes d'atteindre 3 V, aucune oxydation de l'ion manganeux en bioxyde de manganèse ne s'est encore produite.

Celle-ci n'a pu être obtenue que sur des électrodes soit de platine poli soit de plomb passivé, avec lesquelles l'acide formique n'a plus d'effet dépolarisant, la tension nécessaire aux bornes de la même cellule étant directement supérieure à 3,3 V pour des densités de courant (anodique et cathodique) de 4 A/dm²).

Il se forme bien alors sur l'anode un dépôt noir, se détachant aisément et récupérable par filtration immédiate de la solution. Celle-ci devient aussi rosée, par suite de la formation de l'ion MnO_4^-. Cependant ces composés oxygénés du manganèse sont lentement réduits par l'acide formique à la température ordinaire.

Si l'on veut récupérer le manganèse à l'état de bioxyde, il faut donc terminer l'électrolyse avec une anode insoluble non palladiée et ne pas laisser séjourner ce dépôt dans la solution, tant que celle-ci contient de l'acide formique en excès.

L'expérience a montré que cet excès d'acide formique en fin de l'opération avec anodes palladiées ne pouvait être inférieur à 7-9 g/l, limite en dessous de laquelle l'effet dépolarisant est notablement réduit par un raccourcissement très prononcé de la durée des cycles.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) J. VAN DIEST, Travail de fin d'études 1952-1953, Fac. Sc. Appl., Bruxelles.

(2) C. BOUTE et J. VAN DIEST, Communication à la 5e *Réunion du C. I. T. C. E.*, Stockholm, juillet 1953 (*A. T. B. Métallurgie*, 1, 1957, p. 82).

(3) R. HORTH, Travail de fin d'études 1954-1955, Fac. Sc. Appl., Bruxelles.

(4) P. DUBY, Travail de fin d'études 1955-1956, Fac. Sc. Appl., Bruxelles; *C. R. XXXIe Congrès international de Chimie industrielle*, Liège, septembre 1958 (*Industr. Chim. Belge*, suppl. I, 1959, p. 777).

(5) J. VERLAETEN, Travail de fin d'études 1956-1957, Fac. Sc. Appl., Bruxelles.

(6) E. MUELLER et G. HINDEMITH, Z. *Elektrochem.*, 33, 1927, p. 561.

(7) M. GHODSI, *Thèse annexe*, 1960, Faculté des Sciences, Bruxelles.

(*Laboratoire d'Électrochimie et Métallurgie, Université Libre de Bruxelles.*)

RADIOCHIMIE. — *Sur la radiolyse de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques.* Note (*) de Mme **Ève de Gorski** et M. **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

On a étudié expérimentalement la radiolyse, par les électrons accélérés, d'une série d'hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés, et de quelques hétérocycles. La stabilité dépend largement de la structure de l'hydrocarbure, et augmente en première approximation avec le nombre de noyaux condensés.

En rapport avec les travaux en cours dans notre laboratoire dans le domaine des modérateurs organiques pour réacteurs nucléaires, nous avons procédé à l'étude d'une série aussi vaste que possible d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de quelques composés hétérocycliques.

Les composés utilisés étaient de la qualité la plus pure disponible commercialement. Certains d'entre eux ont été purifiés juste avant l'usage par cristallisation ou distillation. Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'un des accélérateurs Sames du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, fonctionnant sous 600 kV et 500 μA. Les produits à irradier étaient disposés dans une cellule en acier inoxydable, pourvue d'une fenêtre en aluminium mince (0,04 mm) et d'une chemise parcourue par de l'huile de silicone provenant d'un thermostat. Ce système ne permettant guère de dépasser 200°C, nous avons dû renoncer à irradier certains hydrocarbures tels le paraterphényle, le chrysène ou le naphtacène. Le G radiochimique est donné ci en molécules d'hydrocarbure polymérisées pour 100 eV; la mesure en a été faite pour une dose de 4 Wh/g : cette dose correspond à une conversion de 5 à 10 %, valeur nécessaire pour une bonne détermination de la teneur en polymère. La dosimétrie était effectuée à l'aide du cyclohexane (1).

Les résultats de notre étude sont consignés dans le tableau I.

On peut observer qu'en première approximation la stabilité radiolytique croît avec le nombre des noyaux condensés, exception faite pour

Tableau I.

Composé étudié.	F(°C).	G polymérisation.
1.2-benzanthracène	159,5-160,5	0,185
Pyrène	150	0,19
m-terphényle	86-87	0,19
o-terphényle	58	0,20
Phénanthrène	99,5	0,23
Thianthrène	158-160	0,24
Fluoranthène	110	0,24
Fluorène	116	0,26
Acridine	108	0,29
Acénaphtène	95	0,32
Naphtalène	80	0,39
β-méthylnaphtalène	35,1	0,40
Anthracène	217	0,425
α-méthylnaphtalène	—22	0,50

certains composé très réactifs comme l'anthracène. La présence d'hétéroatome (S, N) ne semble conférer aucune propriété particulière; de même la présence d'un groupe méthyle ne modifie pas sensiblement la stabilité (cas du naphtalène et du β-méthylnaphtalène) cependant que des isomères peuvent se révéler très différents (α et β-méthylnaphtalènes). L'interprétation théorique de ces résultats est en cours d'élaboration.

Le G gazeux de tous ces produits est très faible ($< 0{,}01$) et n'a pu être déterminé, sauf pour l'anthracène ($G_{gaz} = 0{,}40$) et le thianthrène ($G_{gaz} = 0{,}06$).

Nous avons déterminé la cinétique de la radiolyse de quatre de ces produits, choisis pour leur G polymère très différent.

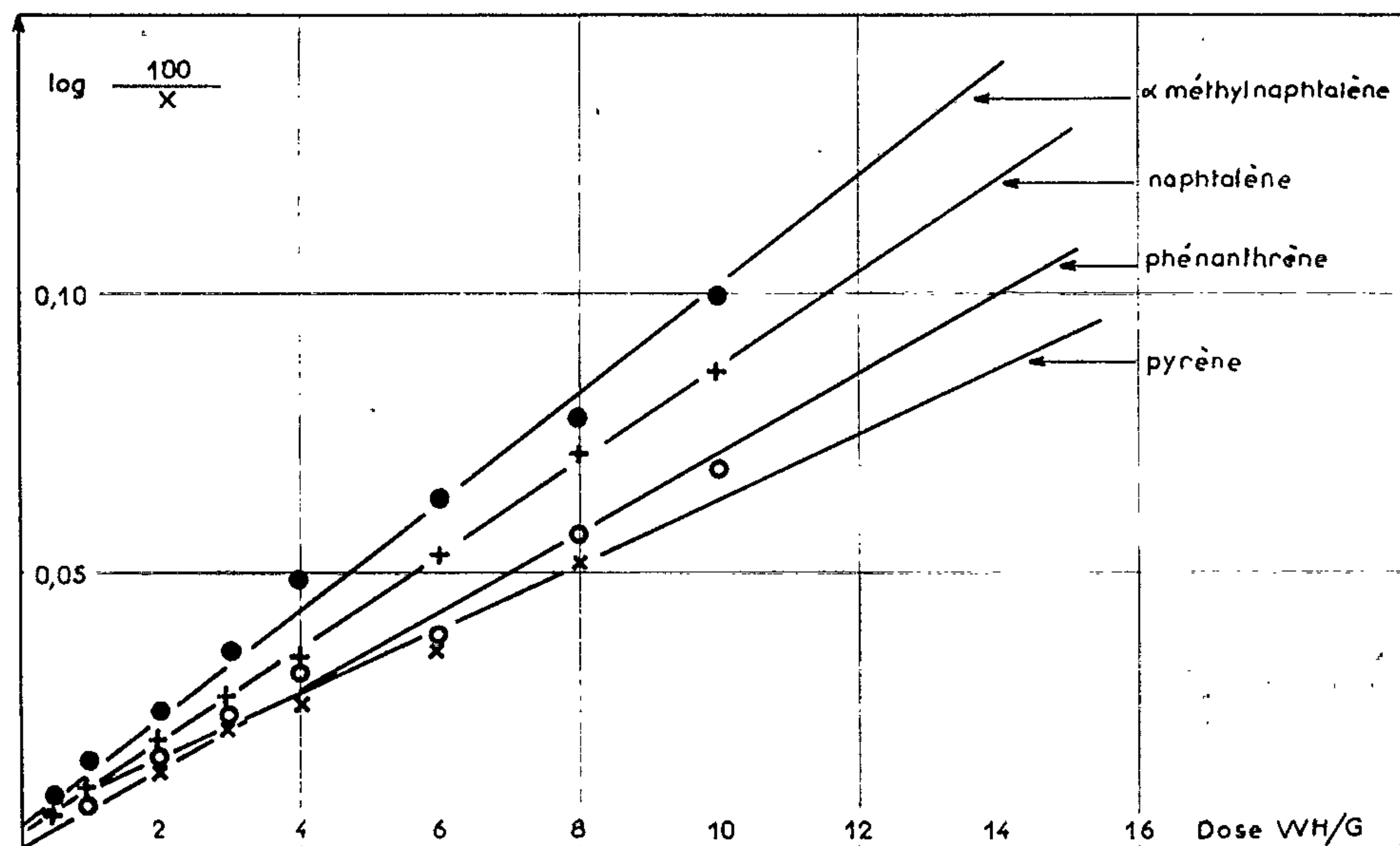


Fig. 1. — Cinétique de la radiolyse de quelques hydrocarbures aromatiques.

Les résultats trouvés ont été analogues à ceux que nous avions obtenus pour des alcènes ([2]), à savoir que la radiolyse semble être d'ordre 1 par rapport au composé radiolysé. On trouvera sur la figure 1 la justification de cet ordre 1, sous la forme des droites représentant $\log 100/x = f(D)$, x étant le pourcentage d'hydrocarbure non transformé et D la dose en wattheures par gramme à l'instant t. Nous nous proposons de poursuivre cette étude, en étendant la série d'hydrocarbures examinés, en adoptant une purification plus soignée, et en incluant une série d'alkylaromatiques.

D'ores et déjà on peut observer que les terphényles choisis jusqu'à présent dans les applications techniques pour leur stabilité radiolytique, ne sont pas les plus stables, et que d'autres groupes d'hydrocarbures leur sont supérieurs ou égaux.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) R. H. SCHULER et A. O. ALLEN, *J. Amer. Soc.*, 77, 1955, p. 507.
([2]) Mme E. DE GORSKI et G. DE GAUDEMARIS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 421.

(*Département de Radiochimie, Institut français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des tensions internes sur la composition des phases formées par diffusion dans les couples uranium-cuivre et uranium-aluminium.* Note (*) de MM. **Michel Beyeler** et **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des tensions internes importantes prennent naissance lors de la formation des composés intermétalliques obtenus par diffusion à l'état solide, entre l'uranium et le cuivre ou entre l'uranium et l'aluminium; elles ont été mises en évidence en utilisant des couples de diffusion de différentes épaisseurs. Ces tensions semblent en grande partie responsables des écarts à l'équilibre thermodynamique observés antérieurement.

On avait dans des études antérieures ([1]), ([2]) montré que la diffusion dans les systèmes uranium-cuivre et uranium-aluminium permet d'obtenir des phases « hors d'équilibre » : la diffusion conduit respectivement pour les couples uranium-cuivre et uranium-aluminium à des composés dont le domaine d'existence varie de $UCu_{4,7}$ à $UCu_{5,2}$ et de $UAl_{2,2}$ à $UAl_{3,8}$, alors que les composés obtenus dans des conditions d'équilibre thermique correspondent aux formules UCu_5 et UAl_3. UCu_5 et UAl_3 se forment avec une augmentation de volume atomique moyen.

Cette variation de volume à l'état solide peut entraîner des contraintes très importantes ([3]). Lorsqu'il s'agit d'un couple de diffusion « massif » (constitué, par exemple, de deux plaquettes de 1 cm² de surface et de 4 mm d'épaisseur) on peut décomposer ces contraintes en tensions parallèles et perpendiculaires à la direction de diffusion. Les tensions parallèles à la direction de diffusion, facilement relaxées, sont probablement négligeables, mais perpendiculairement à cette direction des tensions importantes — probablement supérieure à 10^9 dynes/cm² dans le cas du couple U-Al ([4]), par exemple — subsistent à chaque interface métal composé. Si de telles contraintes étaient susceptibles de modifier l'énergie libre de formation des composés U-Cu_5 et U-Al_3, elles pourraient être tenues responsables des écarts à l'équilibre observés ([4]). Malheureusement, le manque de données physiques exclut une vérification directe de cette hypothèse. On a donc, dans le présent travail, essayé de mettre en évidence, expérimentalement, l'influence des contraintes sur la composition des phases formées par diffusion. On a, dans ce but, étudié la diffusion dans les systèmes U-Al et U-Cu en traitant thermiquement dans les mêmes conditions des couples massifs ([2]) et des « couples minces ». En effet, en utilisant des couples suffisamment minces on pouvait penser, que la déformation plastique du couple conduirait à l'élimination d'une grande partie des tensions. On pouvait alors s'attendre, dans certaines conditions ([5]), à une courbure du couple mince, étant donné les différences de module élastique existant entre les métaux et le composé constituant le couple de diffusion.

Dans ces deux systèmes, la durée des traitements thermiques est choisie de manière que l'épaisseur de la zone de diffusion soit environ la moitié de celle du couple (épaisseur comprise entre 150 et 300 μ). Ces traitements sont effectués à 400°C pour les couples U-Al et à 700°C pour les couples U-Cu. On constate, après ces traitements de diffusion, que les échantillons minces présentent une courbure importante. Aucune déformation notable n'est observée, au contraire, si par oxydation superficielle, on empêche toute diffusion entre les deux feuilles minces du couple (*fig.* 1). Ceci montre bien que la courbure observée n'est liée qu'à la formation par diffusion, du composé intermétallique.

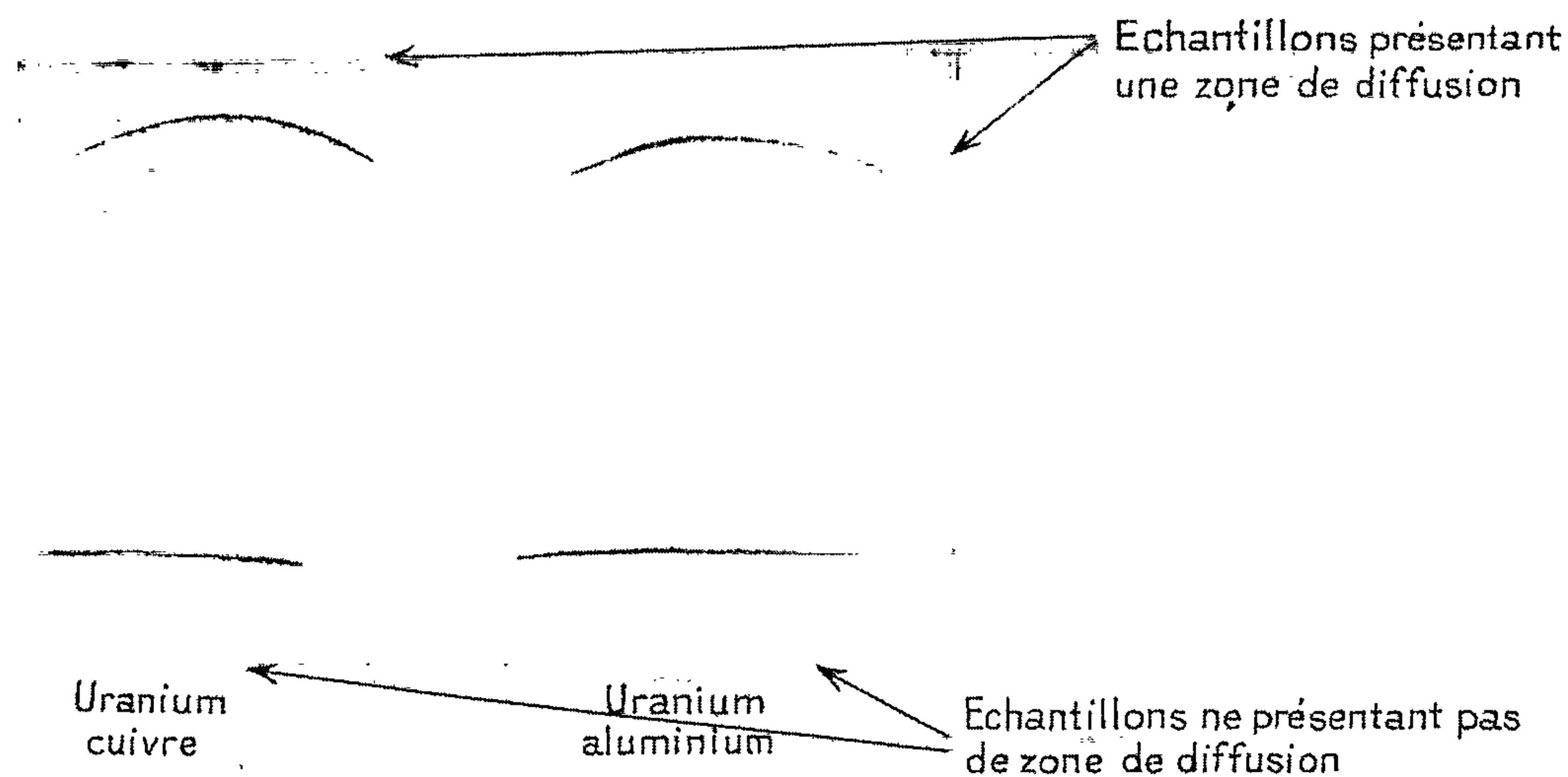


Fig. 1.

Ayant mis en évidence l'existence de tensions internes importantes, on a voulu voir si de telles tensions s'accompagnaient d'une variation de composition des phases formées. On a donc déterminé les courbes concentration-pénétration caractérisant la diffusion au moyen du microanalyseur à sonde électronique de Castaing, en utilisant les raies $K\alpha_1$ du cuivre et $L\alpha_1$ de l'uranium. On note que, dans le système uranium-cuivre, la diffusion conduit à une phase admettant un domaine d'existence de 3 % en poids (compris entre $UCu_{4,7}$ et $UCu_{5,2}$), lorsque les essais sont effectués à partir d'échantillons épais, tandis que les couples minces conduisent à la formation d'un composé sensiblement stœchiométrique correspondant à UCu_5 (*fig.* 2).

Dans le système uranium-aluminium, le composé formé admet un domaine d'existence de 10 % en poids (compris entre $UAl_{2,2}$ et $UAl_{3,8}$) lorsque les couples utilisés sont épais et de 3 % en poids si la diffusion est effectuée à partir d'échantillons minces (*fig.* 3).

Ces résultats montrent que les écarts à l'équilibre observés au cours de la diffusion dans les systèmes uranium-cuivre et uranium-aluminium sont probablement liés à l'existence de contraintes internes importantes.

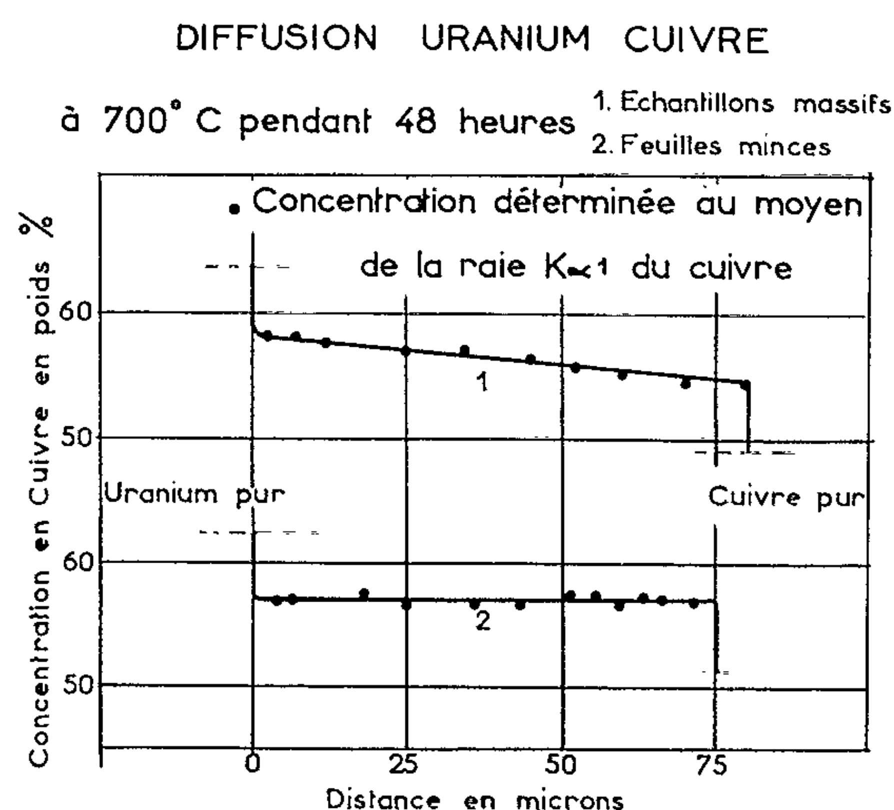


Fig. 2.

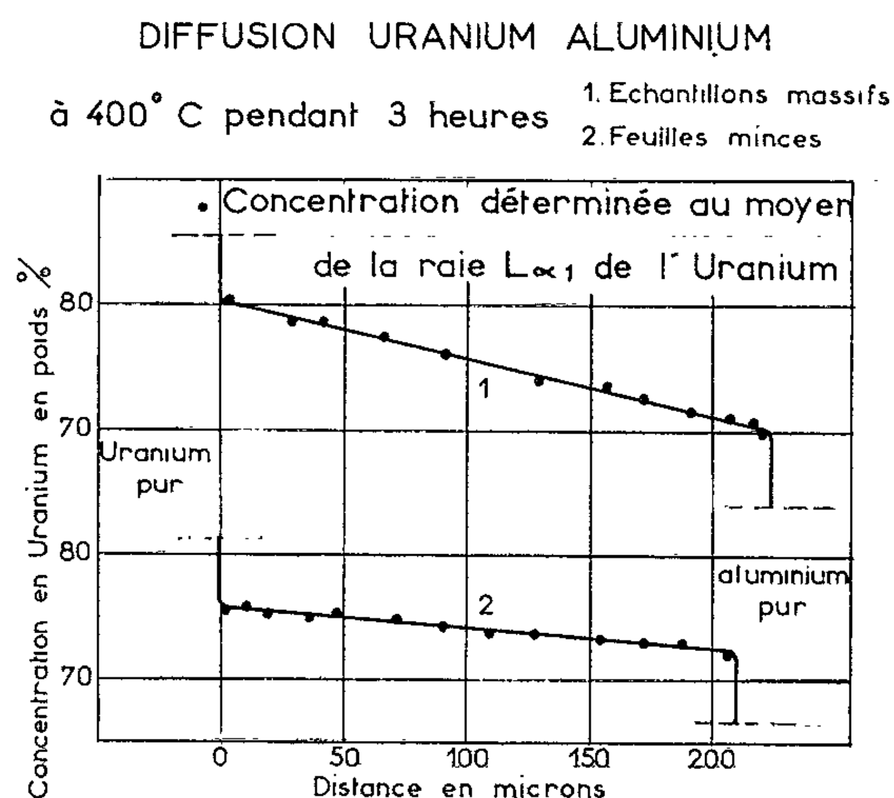


Fig. 3.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) Y. ADDA, M. BEYELER et A. KIRIANENKO, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 115-117.

(2) Y. ADDA, M. BEYELER, A. KIRIANENKO et B. PERNOT, *Rev. Métal.*, 57, n° 6, 1960, p. 423-434.

(3) K. HONDA et M. SATO, *Proc. I. S. R. S.*, Gothenburg, 1952, p. 847.

(4) Y. ADDA, M. BEYELER, A. KIRIANENKO et F. MAURICE, *Rev. Métal.* (sous presse).

(5) S. TIMOSHENKO, *Résistance des Matériaux*, t. II, chap. 3, 1959.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évaluation de l'énergie des joints de grains dans les métaux purs.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons suggéré qu'entre deux cristaux d'un métal pur, la région du joint était constituée dans tous les cas par un réseau de transition ne comportant pas de matière amorphe. Cette remarque nous a permis de proposer un modèle de structure applicable aux joints contenant une rangée cristallographique dense et d'évaluer dans les mêmes conditions l'énergie élastique potentielle du joint ([2]).

La figure 1 représente, en projection sur un plan (100), les centres des atomes d'un système cristallin cubique à faces centrées. Les points et les croix correspondent aux deux systèmes de plans (100) qui se superposent en positions alternées.

Si nous considérons le cas particulier d'un joint de plan (013) nous constatons que les atomes tels que A et B peuvent être considérés comme appartenant en commun aux deux cristaux et ne subiront qu'un déplacement minime. Par contre, les rangées qui se projettent en C ou D seront déplacées : nous admettrons qu'elles entraînent de ce fait, dans un glissement d'ensemble, les plans atomiques denses (010) dont l'orientation est favorable. L'amplitude de ce glissement, pour les différentes rangées d'un plan (010) considéré, sera fonction décroissante de la distance au plan de joint. Dans tous les cas, la rangée C ou D se placera, grâce au plus faible glissement possible :

— soit dans le plan de joint et pourra être considérée ainsi comme appartenant aux deux cristaux;

— soit tangentiellement au plan de joint, au contact de la rangée homologue C′ ou D′ du cristal voisin.

D'une façon générale (*fig.* 2), le glissement des rangées voisines du plan de joint pourra être représenté par une fonction périodique $f(x)$ décomposable en série de Fourier :

$$f(x) = A_0 + \sum_1^N A_n \cos\frac{2\pi}{p}nx + \sum_1^N B_n \sin\frac{2\pi}{p}nx. \qquad (1)$$

Le nombre N, en principe infini, pourra être limité pratiquement au nombre de plans réticulaires appartenant à la période AB = p. On aura donc (*fig.* 2) :

$$N = \frac{p}{i}, \qquad (2)$$

i étant la distance entre les plans réticulaires.

Pour évaluer l'énergie élastique correspondant à cette déformation du réseau, nous sommes conduit en définitive à examiner, dans un milieu

continu, le problème suivant : en considérant (*fig.* 3) le milieu continu infini défini par $y \geqq 0$, déterminer l'énergie élastique correspondant à un système de déplacements (u, v, w) tel que

$$u = \sin\frac{2\pi}{p}x\, f(y),$$
$$v = g\left(\frac{2\pi}{p}x, y\right),$$
$$w = 0,$$

p étant la période le long de l'axe des x.

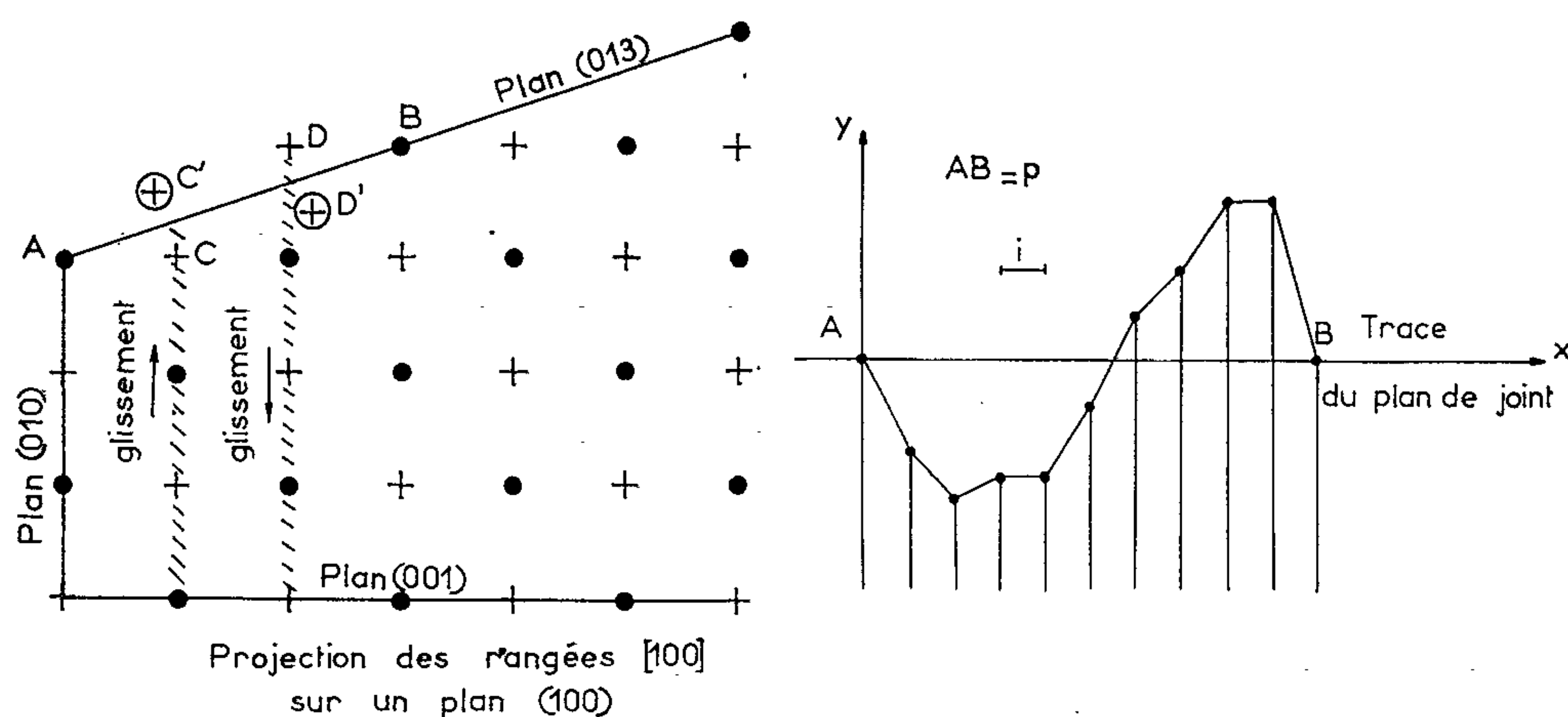


Fig. 1. — Schéma de structure d'un joint de macle de plan (013).
Fig. 2. — Représentation schématique des glissements en fonction de l'abscisse sur la trace d'un joint quelconque.

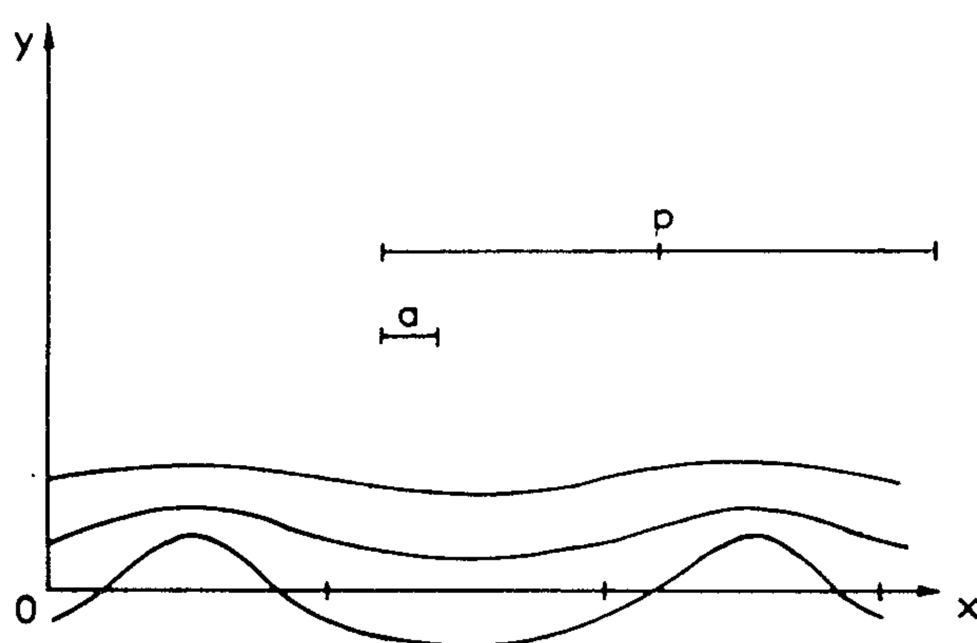


Fig. 3. — Étude du problème élastique en milieu continu.

Cette méthode est justifiée par le fait que la fonction u, par exemple, peut toujours être ramenée à une somme de fonctions sinusoïdales de x.

Parmi diverses solutions possibles et sans chercher à tenir un compte rigoureux des conditions aux limites, c'est-à-dire sur le plan $y = 0$, mal

définies pour un joint de grains, nous avons retenu le système simple suivant :

$$(3)\qquad \begin{cases} u = a \sin \dfrac{2\pi}{p} x\, e^{-\frac{2\pi}{p} y}, \\ v = a \cos \dfrac{2\pi}{p} x\, e^{-\frac{2\pi}{p} y}, \\ w = 0. \end{cases}$$

Dans ces conditions, l'énergie élastique d'un joint, égale au double de l'énergie accumulée dans le milieu précédent, sera

$$(4)\qquad W = 2\pi\mu \frac{a^2}{p} \text{ ergs/cm}^2.$$

Dans cette formule :

μ (dynes/cm²) est le module de Coulomb;

p (cm) est la période le long de l'axe des x, c'est-à-dire suivant la trace du plan de joint;

a (cm) est la valeur du glissement maximal, projeté sur la normale au plan de joint, des atomes tels que C.

Dans le cas général, le déplacement v s'exprimera par la série de Fourier de la formule (1). L'énergie élastique sera simplement la somme des énergies représentées par les différentes fonctions de période p/n et d'amplitude :

$$a_n = \sqrt{A_n^2 + B_n^2}.$$

Quant à l'énergie W_G du joint, elle s'exprimera par la formule

$$W_G = 2\pi \frac{\mu}{p} \sum_1^N n (A_n^2 + B_n^2).$$

Pour l'aluminium par exemple :

$$W_G = 1,7 \cdot 10^{12} \frac{1}{p} \sum_1^N n (A_n^2 + B_n^2) \text{ ergs/cm}^2.$$

L'application de cette méthode est en particulier facile pour les plans de macle. On trouve ainsi, pour l'aluminium :

Plan de macle.	W_G (ergs/cm²).	Plan de macle.	W_G (ergs/cm²).
(111)	0	(112)	360
(113)	27	(013)	770
(012)	180		

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) C. Goux, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2557.

(2) C. Goux, *Bulletin du Cercle d'Études des Métaux*, 8, 1961, p. 185.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, Laboratoire de Vitry du C.N.R.S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur quelques observations micrographiques des domaines de Weiss relatives au fer de zone fondue.* Note (*) de M. **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit quelques observations des domaines de Weiss mis en évidence sur des échantillons de fer de différentes puretés. Nous nous proposons de présenter ici de nouvelles micrographies relatives au fer de zone fondue (2) et au déplacement des parois de Bloch dans ce métal.

La figure 1 est relative à un cristal de fer de zone fondue d'orientation voisine de (110). On observe que les parois sont très bien définies, rectilignes et que la largeur des domaines est pratiquement constante.

Nous avons étendu ces observations au fer de zone fondue polygonisé par passage du point de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ puis recuit plusieurs heures sous hydrogène pur et sec à 850°C. La figure 2 montre que la microscopie optique ne permet pas de mettre en évidence un changement de direction des parois de Bloch au passage des sous-joints.

La finesse et la régularité des parois des domaines qu'on observe sur le fer de zone fondue nous ont permis d'étudier le déplacement de ces limites quand on place l'échantillon, préalablement désaimanté, dans un champ magnétique faible. L'observation au microscope optique montre que les parois se déplacent de façon discontinue (sauts de Barkhausen) et les micrographies 3 et 4 permettent de constater que l'amplitude de ces sauts est très grande dans le cas du fer de zone fondue, même si le champ appliqué est aussi faible que 0,1 ou 0,2 Oe.

De plus, on constate que les déplacements s'effectuent de façon homogène tout au long de chaque paroi, alors que pour un fer de pureté moins grande, les parois dont l'amplitude des sauts est plus faible, s'incurvent et se morcellent pendant leurs déplacements, vraisemblablement lorsqu'elles rencontrent des inclusions ou des imperfections de structure. L'existence d'une sous-structure ne modifie pas la régularité du déplacement des parois dans le cas du fer de zone fondue.

A l'état désaimanté, la largeur des domaines, pratiquement constante dans le fer de zone fondue, nous a permis de tracer la courbe donnant l'expression de cette dimension en fonction de la grosseur des grains. La loi de variation, représentée par la courbe I (*fig.* 5), est parabolique. Dans le cas de fers moins purs, fer électrolytique (courbe II) et fer Armco (III), la dispersion des points est beaucoup plus grande car la largeur des domaines n'est pas constante et la matérialisation des parois de Bloch est plus difficile.

L'emploi d'une méthode récente (3) de mise en évidence directe des domaines magnétiques en microscopie électronique par transmission nous

a permis de confirmer la régularité et la finesse des parois de domaines sur des échantillons de fer de zone fondue amincis électrolytiquement [4] (*fig.* 6).

Dans une prochaine Note, nous appliquerons les résultats de ces observations micrographiques à l'interprétation de certaines propriétés magnétiques d'échantillons minces de fer de haute pureté.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

[1] F. DABOSI et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2933.

[2] J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

[3] H. W. FULLER et M. E. HALE, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 238.

[4] C. MESSAGER, *Thèse*, Paris, 1961; P. MORGAND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3580.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

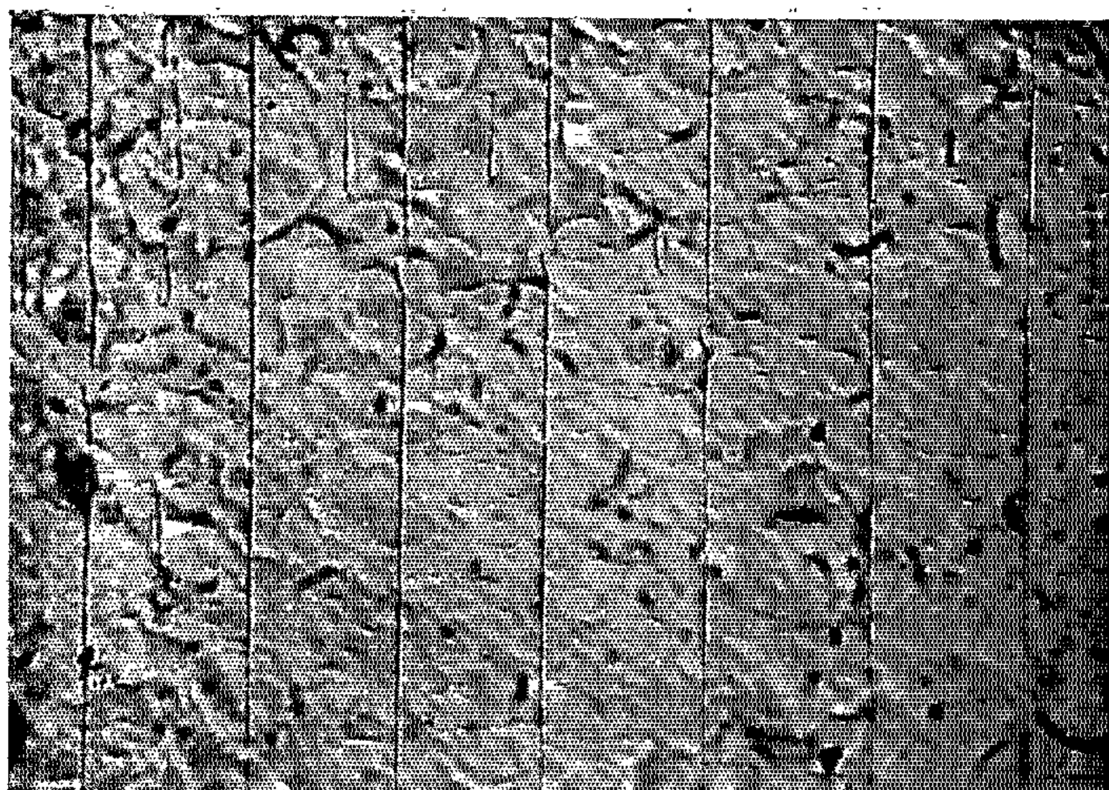


Fig. 1.

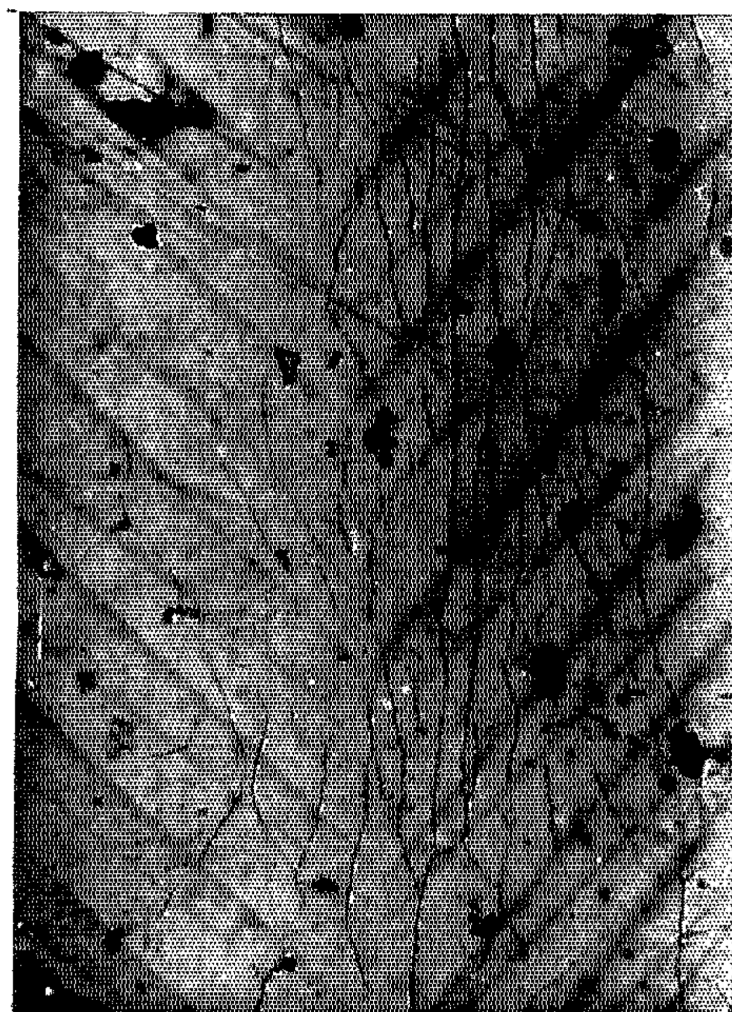


Fig. 2.

Fig. 1 (G × 100).
Fig. 2 (G × 300).



Fig. 6. — Mise en évidence des domaines par fines lignes alternativement blanches et noires par microscopie électronique en transmission (G × 10 000).

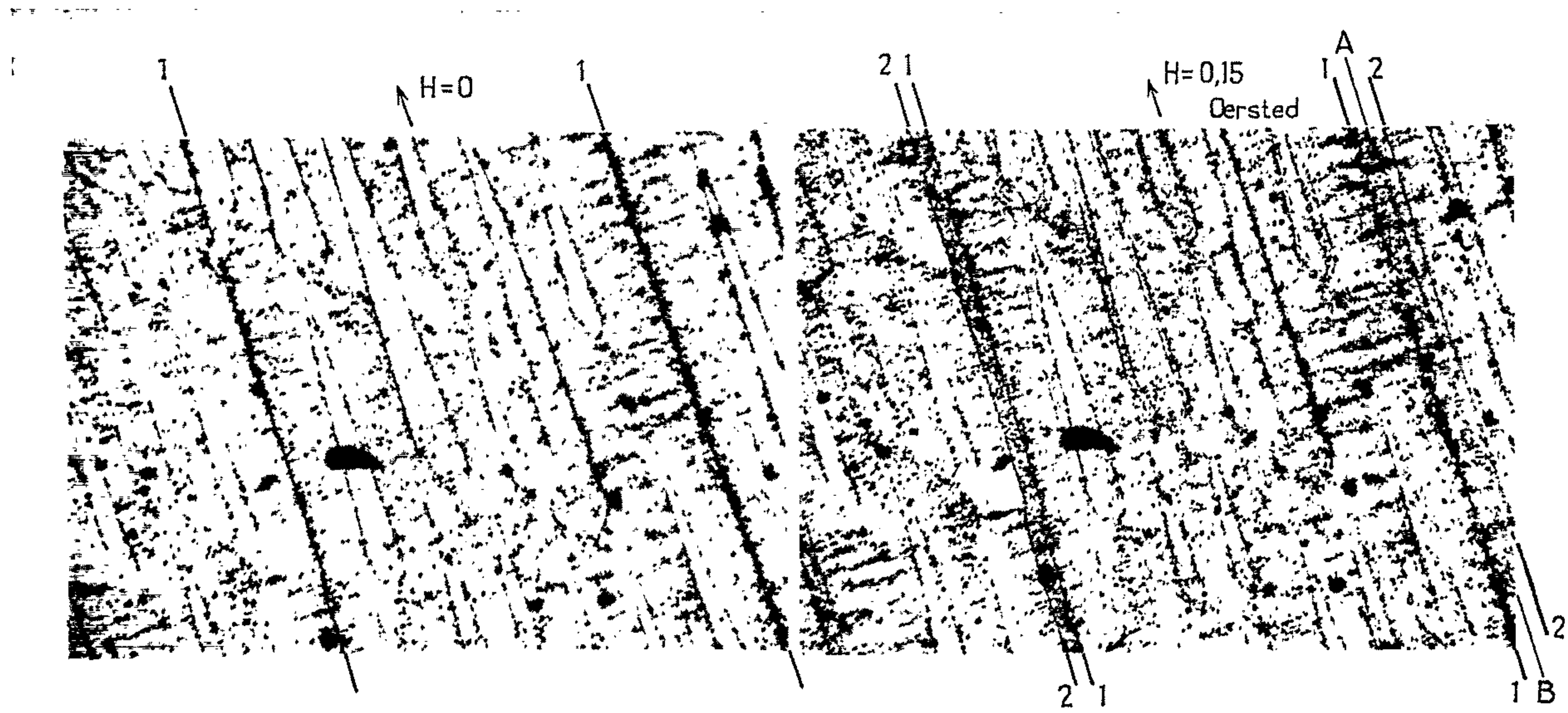


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Métal désaimanté (G × 100).

Fig. 4. — Métal soumis à un champ de 0,15 Oe.

Fig. 3 et 4. — Noter, sur la micrographie 4, la position intermédiaire AB de la paroi, relative à la valeur H = 0,1 Oe.

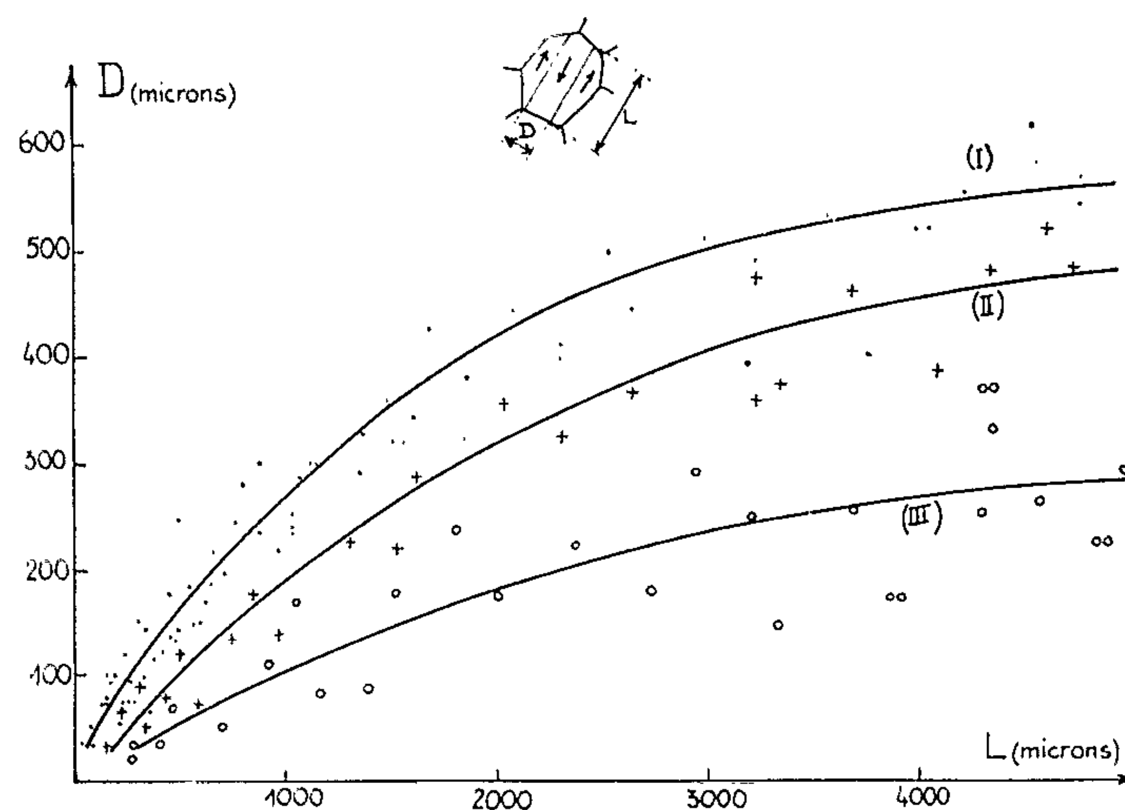


Fig. 5.

(I) Fer de zone fondue. (II) Fer électrolytique. (III) Fer Armco.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des polymères de l'isophtalate et du téréphtalate diallylique par spectrométrie infrarouge.* Note de M. **François Lalau-Keraly**, présentée par M. Georges Champetier.

La variation de l'insaturation résiduelle en fonction du taux de conversion a été étudiée par dosage infrarouge pour les polymères du téréphtalate et de l'isophtalate diallyliques préparés à 80 et 100°C en présence de 1 % de peroxyle de benzoyle comme initiateur.

Dans des Communications précédentes [1], [2] une méthode de dosage de l'insaturation résiduelle des polymères de l'orthophtalate diallylique avait été indiquée. Le même procédé d'utilisation du pic d'absorption caractéristique du noyau benzénique comme étalon interne a été employé dans le cas des polymères de l'isophtalate et du téréphtalate diallyliques. On compare la bande de nombre d'onde 1652 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence $C = C$ avec celle du noyau benzénique à 1612 cm^{-1} pour l'isophtalate et à 1578 cm^{-1} pour le téréphtalate. Les résultats de ce dosage de l'insaturation résiduelle R sur les polymères obtenus à 80 et à 100°C avec 1 % de peroxyde de benzoyle comme initiateur ont été portés sur un graphique en fonction du taux de conversion de ces polymères.

Il est possible de constater d'après ce graphique que tous les points s'inscrivent sur une même courbe et ceci aussi bien pour l'isophtalate que pour le téréphtalate diallylique quelles que soient les températures de polymérisation.

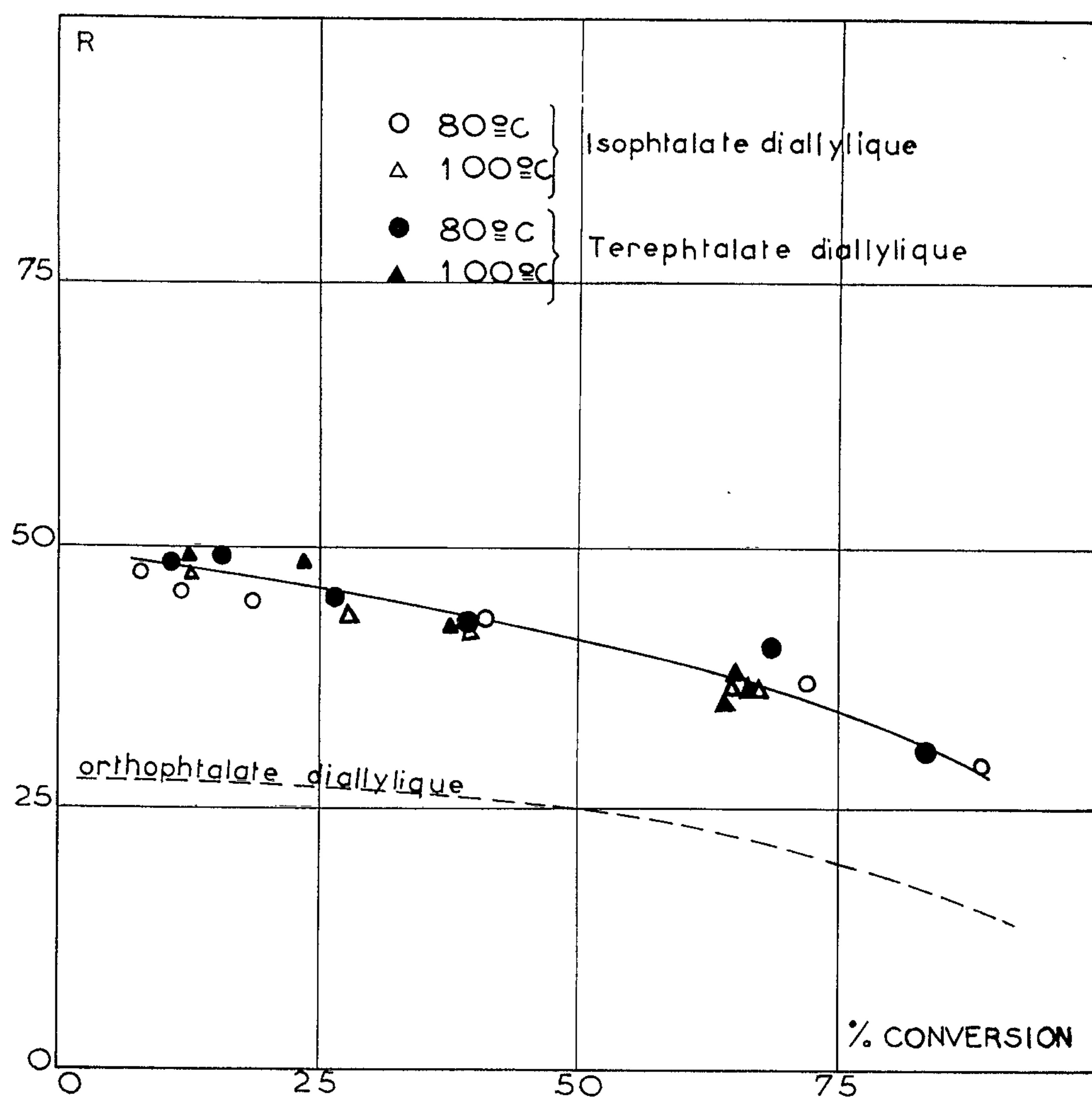
L'extrapolation de la courbe au temps zéro montre bien qu'à l'origine l'insaturation résiduelle des polymères est de 50 %. Ceci est conforme à l'idée de la formation des premières chaînes linéaires par ouverture d'une seule double liaison du monomère. Ceci confirme donc la formation immédiate de cycles dans la polymérisation de l'orthophtalate diallylique.

De même que dans le cas de l'orthophtalate diallylique, l'isophtalate et le téréphtalate montrent une faible diminution de l'insaturation résiduelle R des polymères en fonction du taux de conversion. Cette diminution bien que légèrement plus accusée tendrait à indiquer que la consommation en doubles liaisons sur les polymères isophtaliques et téréphtaliques entraîne peu de réticulations multiples des chaînes.

Il est également remarquable de constater que si le nombre de réticulations croît avec le taux de conversion il reste néanmoins sur le polymère de très nombreuses doubles liaisons n'ayant pas réagi.

Pour un même taux de conversion de 85 % l'insaturation résiduelle qui est de 30 % pour l'isophtalate et le téréphtalate n'est que d'environ 16 % pour l'orthophtalate diallylique.

D'autre part la polymérisation de l'isophtalate et du téréphtalate diallyliques montre qu'un niveau final de polymérisation ([3]) est atteint également avec ces deux corps pour une concentration donnée en catalyseur. Ce



niveau qui est sensiblement le même pour les trois phtalates serait ainsi lié à la nature de la fonction allylique et à la vitesse de polymérisation de ce groupement fonctionnel.

([1]) F. LALAU-KERALY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1213.
([2]) F. LALAU-KERALY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2697.
([3]) W. SIMPSON, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65, 1946, p. 107.

(*O.N.E.R.A., Direction des Matériaux, Châtillon, Seine.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une nouvelle technique de microdosage du molybdène, applicable aux milieux biologiques.* Note de M. **Didier Bertrand** [14], transmise par M. Gabriel Bertrand.

Il est proposé une technique rapide et sûre de microdosage de molybdène, utilisant le dithiol et applicable aux terres arables et aux milieux biologiques.

H. Ter Meulen [1] en 1931 réalisa la première méthode de dosage du molybdène applicable à un matériel biologique. Mais la prise d'essai importante : 1 à 5 kg, la rendait peu praticable. En 1939 [2] j'ai pu mettre au point une technique n'exigeant plus qu'une prise d'essai de 20 à 40 g de matière sèche. Malheureusement si cette technique était très sûre et isolait effectivement le molybdène, comme l'ont prouvé les contrôles spectrographiques, elle était beaucoup trop longue pour en faire une méthode de routine, aussi lorsque C. S. Piper et R. Beckwith [3] utilisant après un isolement partiel, le 4-méthyl-1.2 dimercaptobenzène (dithiol), [4] réactif très sensible, mirent au point une technique ne demandant plus qu'un échantillon de 2-4 g sec, le progrès était incontestable. Seulement comme cette méthode était encore trop longue, de nombreux auteurs essayèrent de la simplifier. En pratique, les diverses techniques simplifiées ne donnèrent pas de bons résultats, principalement parce que le cuivre gêne considérablement, en inhibant la coloration donnée par le molybdène. Or, ce cuivre est constant dans la nature et ses proportions (1 à 40 et même 400 mg au kilogramme sec) exige son isolement préalable, mais il n'est pas le seul. Lewis J. Clark et J. H. Axley [5] reprenant l'étude des conditions de dosage du molybdène avec le dithiol, découvrirent qu'en milieu chlorhydrique 4 M, et en extrayant le complexe vert par l'acétate d'isoamyle, le nombre des métaux gênants était considérablement réduit. Ils ont en outre indiqué comment éliminer l'action de Fe^{III} en le réduisant en Fe^{II} qui n'interviendrait pas. Toutefois, d'après nos essais, l'influence du cuivre est encore trop forte pour que cette technique soit directement applicable au matériel biologique. Reprenant cette dernière étude, nous avons constaté qu'en milieu chlorhydrique 6 M, la coloration due au molybdène était maximale et que l'influence du cuivre était minimale. Dans ces conditions, le tungstène présent dans la matière vivante à un taux analogue à celui du molybdène [6] présente une coloration dix fois moins intense à 680 mμ que celle du molybdène. Le platine, qu'on peut recueillir lors de la destruction de la matière organique par une voie sèche, gêne déjà pour seulement 10 μg. D'autres métaux gênent aussi : il faut faire une séparation préalable. Au lieu de revenir à la technique de Piper et Beckwith, simplification de celle que j'avais proposée, on peut ici, en raison de la petite quantité de sels, effectuer une séparation assez bonne

par précipitation en milieu ammoniacal dans les conditions déjà publiées [2], mais en règle générale il est plus facile et plus rapide d'opérer comme suit : à la suite de Rothe [7] on s'aperçut que certains métaux seulement, étaient extraits en solution chlorhydrique 6 M par de l'éther et dès 1924, H. E. Swift [8] utilisait cette propriété pour isoler le gallium. Swift indique que dans ces conditions, le taux de molybdène extrait est d'environ 70 %, pour un égal volume de solution acide et d'éther. Cette propriété fut mise à profit par D. D. Perrin [9] pour l'isolement préalable du molybdène à partir d'échantillons de sols, le dosage étant alors terminé par la technique du thyocyanate, non applicable ici. Reprenant l'étude des métaux extraits dans ces conditions et en terminant le dosage par le dithiol en milieu chlorhydrique 6 M, nous avons constaté qu'avec quatre extractions par l'éther, 1 mg de platine ne gênait plus du tout, il en est de même pour 60 μg de plomb ou d'étain, et il s'agit là de quantités très supérieures à ce qu'on peut trouver dans la prise d'essai. En l'absence de phosphates qui normalement sans entraver l'extraction du molybdène bloquent le tungtène, 15 % seulement de celui-ci passent dans l'extrait et de ce fait ne donnent plus qu'une coloration négligeable étant donné les proportions de cet élément chez les êtres vivants. Le thallium qui est extrait, ne gêne que s'il y en a plus de 10 μg, ce qui est improbable. Le zinc, le manganèse, ne gênent pas, non plus que 100 μg d'or. Mais il ne faut pas que la prise d'essai renferme plus de 12 mg de fer, sinon il faut en faire la séparation suivant : [2]. 8 % de cuivre sont extraits, si bien que sauf exceptions (Mollusques par exemple) il est inutile d'en faire la séparation, en effet 25 μg de cuivre ne gênent pas le dosage final, ce qui correspond à plus de 300 μg dans la prise d'essai. Dans les cas où il faut éliminer ce métal, on peut le faire très facilement sans perte de molybdène avec la technique de D. B. [10].

Le processus complet de dosage du molybdène est donc le suivant : l'échantillon (équivalant à 1 à 3 g sec) est détruit, soit par voie humide [11], soit par voie sèche, mais alors l'insoluble siliceux quand il y en a (Graminées, etc.) qui retient très énergiquement le molybdène, doit être traité [2] soit par fusion alcaline, soit par l'acide fluorhydrique. Dans les deux cas, on amène les sels en solution exactement 6 M de HCl et de volume connu (en général de l'ordre de 10 ml) et l'on extrait quatre fois, par chaque fois le même volume d'éther préalablement saturé avec HCl 6 M (il faut agiter au moins 2 mn chaque fois). Après évaporation de l'éther sous un léger courant d'air, opération préférable à celle qui consiste à faire repasser le molybdène en solution aqueuse par agitations des extraits avec de l'eau, le résidu est repris par exactement 10 ml d'eau. On neutralise avec de la pyridine employée sans excès, on ajoute 0,2 ml d'une solution aqueuse de sulfocyanure de potassium à 10 % et le cuivre est extrait par agitation avec du chloroforme, en vérifiant par réaction à la touche que le pH reste neutre, sinon rajouter un peu de pyridine [12]. On ajoute alors à la fraction aqueuse 13 ml de HCl 12 M ($d = 1{,}19$), 1 ml d'une solution très récente

de KI à 50 % et l'on attend 10 mn que tout le Fe^{III} soit réduit. On élimine l'iode formé par addition goutte à goutte d'une solution d'hyposulfite de sodium à 10 % ([13]). On ajoute 2 ml de la solution de dithiol [*voir* préparation dans ([3]) ou ([5])], on agite une demi-minute et l'on attend 10 mn que la réaction soit complète. Ajouter alors exactement 5 ml d'acétate d'isoamyle, agiter une demi-minute et attendre 30 mn, temps nécessaire pour que la coloration soit stable. Rejeter la phase aqueuse et faire la lecture à 680 mμ. La coloration suit la loi de Beer-Lambert. Domaine de validité : 0,1-0,2 à 10 μg de molybdène. Pour quelques microgrammes de molybdène la reproductibilité est de 2 % et la précision finale de l'ordre de 5 à 7 % suivant la nature de l'échantillon, qui ne doit pas être anormalement riche en thallium ou en tungstène. La méthode est valable telle que pour les terres arables (prise d'essai en général d'au plus 500 mg ou fraction aliquote correspondante).

([1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 50, 1931, p. 491.
([2]) D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 1939, p. 1676.
([3]) *J. of. Soc. Chem. Ind.*, 67, 1948, p. 374.
([4]) J. H. Hamence, *Analyt.*, 65, 1940, p. 152.
([5]) *Analyt. Chem.*, 27, 1950, p. 2000.
([6]) H. J. M. Bowen, *Biochem. J.*, 77, 1950, p. 79.
([7]) *Stahlu. Eisen.*, 12, 1892, p. 1052.
([8]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2375.
([9]) *New Zealand J. Sc. Tech.*, 28 A, 1946, p. 183.
([10]) D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 43.
([11]) Après neutralisation des acides par NH_4OH il ne faut pas plus d'environ 1 g de sels pour 10 ml de HCl 6M.
([12]) Cette élimination du cuivre n'est rappelons-le utile que si l'échantillon renferme plus de 300 μg de ce métal. Sinon reprendre directement le résidu des extraits éthérés par 10 ml d'eau plus 13 ml de HCl 12M.
([13]) S'il y a plus de 3 mg de fer mettre 14 ml de HCl et 12 ml de solution de KI. Extraire l'excès d'iode libéré avec du tétrachlorure de carbone pour ne terminer qu'avec quelques gouttes de solution d'hyposulfite. La courbe étalon doit être modifiée car il y a une inhibition de la réaction du molybdène avec le dithiol, pouvant atteindre 20 % pour 12 mg de fer.
([14]) Avec la collaboration technique de Mlle Catherine Vinchon.

(*Laboratoire de Chimie biologique de l'Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec quelques fluorures métalliques.* Note (*) de MM. **Michel Michallet, Maurice Chevreton, Daniel Massignon** et **Charles Eyraud**, transmise par M. Francis Perrin.

L'uranium et le fluor fournissent plusieurs composés connus, tels que UF_4, U_4F_{17}, U_2F_9, UF_5 et UF_6 (1), (2), dont certains peuvent être considérés comme résultant d'associations d'ions uranium à des états d'oxydation différents. Si cette hypothèse est exacte, il doit être possible d'obtenir des composés d'addition entre l'hexafluorure d'uranium et les fluorures de divers métaux tri et tétravalents. On donne ici des exemples de tels composés.

Les seuls composés d'addition connus jusqu'ici entre l'hexafluorure d'uranium et des fluorures métalliques ne font intervenir que des métaux alcalins (3), (4), (5), (6).

L'enceinte réactionnelle est réalisée en verre pyrex pour les températures inférieures à 450°C et en nickel pur pour les températures supérieures. La vapeur d'hexafluorure d'uranium provient d'un évaporateur maintenu à température ambiante. La pression est ainsi de 80 mm Hg.

Dans le tableau I ci-dessous sont portés les temps et les températures de réaction entre UF_6 et les fluorures de métaux tri- et tétravalents ainsi que la composition des solides obtenus. Cette composition correspond à un produit dégazé, ne manifestant plus aucune des raies de diffraction caractérisant les constituants de départ.

Tous ces composés d'addition fournissent des diagrammes de rayons X très voisins de ceux des fluorures d'uranium UF_4 et U_4F_{17}.

TABLEAU I.

	Fluorure.	Durée (h).	Température (°C).	Composition.
Fluorures de métaux trivalents.	BiF_3	24	460	$BiF_3 - 0{,}79\,UF_6$
	FeF_3	48	490	$FeF_3 - 0{,}56\,UF_6$
	AlF_3	24	620	$AlF_3 - 0{,}48\,UF_6$
Fluorures de métaux tétravalents.	SnF_4	600	475	$SnF_4 - 0{,}47\,UF_6$
	PbF_4	968	450	$PbF_4 - 0{,}43\,UF_6$
	ThF_4	168	450	$ThF_4 - 0{,}41\,UF_6$
	TiF	288	125	$TiF_4 - 0{,}35\,UF_6$

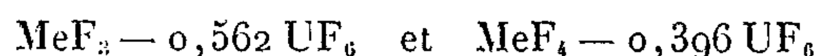
Or, d'après Burbank (7), la structure des fluorures d'uranium intermédiaires entre UF_4 et UF_6 dérive de celle de UF_4 (groupe d'espace $C_{2h}^6 - I\,2/c$, 48 atomes de fluor par maille centrée). En particulier, U_4F_{17} résulterait de l'introduction de 3 atomes de fluor dans une maille de UF_4 légèrement déformée. En admettant que les composés d'addition aient la même structure que U_4F_{17} (qui renferme des ions uranium à des « valences » différentes, contrairement à UF_4) et que les structures du type U_4F_{17} sont définies par les ions fluor, les ions métalliques plus petits

se répartissant dans les lacunes, nous pouvons chercher les compositions théoriques :



(I) MeF_3, UF_6 et MeF_4, UF_6

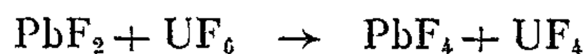
des composés possédant une maille à 51 atomes de fluor. Un calcul simple conduit [8] à des compositions théoriques à huit « molécules » (I) par maille,



$$MeF_3 - 0,562\, UF_6 \quad \text{et} \quad MeF_4 - 0,396\, UF_6$$

qui sont compatibles avec les résultats des analyses.

Les fluorures de métaux divalents ne semblent pas donner de réaction, sauf si le métal est susceptible d'exister à une valence supérieure à deux. L'uranium VI joue, dans ce dernier cas, le rôle d'un oxydant. Nous avons ainsi observé la réaction :



$$PbF_2 + UF_6 \rightarrow PbF_4 + UF_4$$

qui, en présence d'un excès de UF_6, conduit à la formation partielle du composé (PbF_4, UF_6) figurant au tableau I.

Nous n'avons, par contre, obtenu aucune réaction entre UF_6 et le fluorure de nickel NiF_2 ou le fluorure de calcium CaF_2 dans une gamme de température allant de 20 à 450°C.

La grande sensibilité à l'hydrolyse de tous les produits obtenus n'a pas permis de déterminer les compositions avec une précision plus grande, ni de mettre en œuvre les tests physiques habituels de pureté des composés définis.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

([1]) J. J. Katz et H. E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*, Mac Graw Hill Book Co, Inc. New-York, 1951.

([2]) Nguyen Nghi, *Thèse*, Lyon, 1961.

([3]) A. Albers, H. Martin, et H. P. Dust, *Z. anorg. allegm. Chem.*, 265, 1951, p. 128-138.

([4]) Cathers, Bennett et Jolley, *Ind. and Eng. Chem.*, U. S. A., 50, 1958, p. 1709.

([5]) J. Aubert et C. Neveu, Note technique E. S. U. 482, C. E. N., Saclay, 1961.

([6]) N. S. Nikolaev et W. Sukhoverkhow, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 136, 1961, p. 621-623.

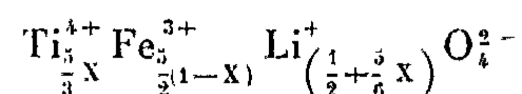
([7]) R. D. Burbank, Rapport K 769, Oak-Ridge (Tennessee).

([8]) M. Michallet, *Thèse*, Lyon (en préparation, pour décembre 1961).

(*Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Fe_5LiO_8-$Ti_5Li_4O_{12}$. Note (*) de MM. **Michel Lenglet** et **Maurice Lensen**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quelques composés du type spinelle contenant des cations tétravalents et monovalents ont déjà été étudiés. Bertaut et Durif ([1]) signalent l'existence d'un corps de formule 7 TiO_2 2 Li_2O, corps auquel Jonker ([2]) attribue la formule 5 TiO_2 2 Li_2O. Kordes et Rottig ([3]) ont trouvé des spinelles du type $TiLiM^{3+}O_4$ (M^{3+} = Fe, Cr). Nous avons repris l'étude générale des spinelles 4-1 et de leurs solutions solides avec Fe_5LiO_8. Dans le cas où les cations tétravalents et monovalents sont respectivement le titane et le lithium la formule générale peut s'écrire :



$$Ti^{4+}_{\frac{5}{3}X}\,Fe^{3+}_{\frac{5}{2}(1-X)}\,Li^{+}_{\left(\frac{1}{2}+\frac{5}{6}X\right)}\,O^{2-}_{4}$$

en désignant par X le taux de substitution ($0 < X < 1$).

Nous avons préparé ces solutions solides à partir de Fe_2O_3, TiO_2 et Li_2CO_3 pris en proportions calculées. Ces mélanges sont calcinés en nacelle de platine à une température voisine de 1000°C jusqu'à réaction complète. Nous avons suivi par pesée l'évolution des produits : la perte de poids correspond uniquement au dégagement de CO_2 et il n'y a pas de volatilisation de Li_2O. Ces échantillons ont été étudiés par analyse radiocristallographique et thermomagnétique. Ils sont tous du type spinelle et montrent une variation régulière du paramètre et de la température du point de Curie. Les mesures ont été effectuées sur les produits refroidis lentement et sur les produits trempés. Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau suivant et les courbes de la figure 1 en donnent les représentations graphiques. En fonction du taux de substitution la courbe 1 représente la variation de la température de Curie et les courbes 2 et 3 les variations de paramètres pour les produits trempés et refroidis lentement.

X.	0.	0,05.	0,10.	0,15.	0,20.	0,35.	0,50.	0,60.	1.
Paramètre (Å) :									
Refroidissement lent	8,313	8,317	8,322	8,326	$8{,}329_5$	8,338	8,342	8,345	8,352
Trempe	8,313	8,317	8,323	8,329	8,335	8,343	8,347		8,352
Température du point de Curie	620	582	556	521	480	332	102	-60	

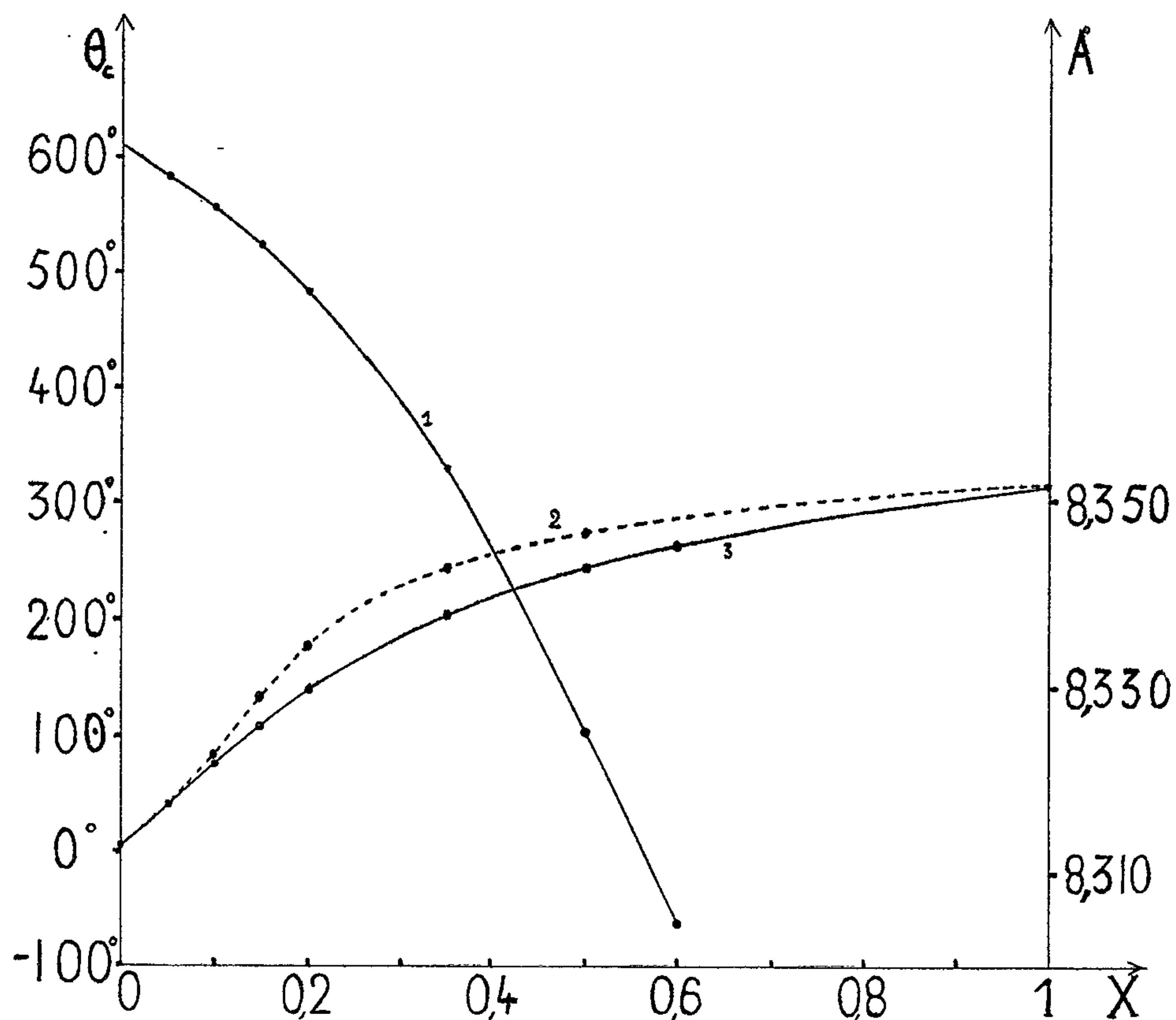
Cette étude nous permet de poser les conclusions suivantes :

a. Le spinelle à base d'oxydes de titane et de lithium a pour formule $Ti_4Li_5O_{12}$ en accord avec les résultats de Jonker ([2]).

b. Le ferrite de lithium Fe_5LiO_8 forme avec le spinelle $Ti_5Li_4O_{12}$ une série continue de solutions solides.

c. Le spinelle de formule $TiFeLiO_4$ signalé par Kordes et Rottig est une solution solide avec X = 0,6 entre Fe_5LiO_8 et $Ti_5Li_4O_{12}$, le point de Curie se situe à —60°C.

d. La courbe de variation du paramètre présente dans le cas des produits trempés un point d'inflexion pour des valeurs de X comprises entre 0,1 et 0,2, nous pensons que ce phénomène est dû à une répartition différente des



cations dans les sites du réseau en fonction de la température. Afin de vérifier cette hypothèse et d'étudier la répartition cristallographique des cations nous procédons aux mesures d'intensité des raies de diffraction X et aux mesures des moments magnétiques à saturation. Ces résultats feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) F. Bertaut et A. Durif, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 212.

(2) G. H. Jonker, *IIIe Reunion internacion. sobre reactividad de los solidos. Resumenes*, Madrid, 2-7 de abril, 1956, Madrid, C. Bermejo, 1956, p. 17-18.

(3) E. Kordes et E. Rottig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 34.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates de béryllium.* Note (*) de M. **André Boullé** et Mlle **Armelle de Sallier Dupin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Essais de préparation de $BeHPO_4$ par addition de solvants organiques à des solutions de $Be(H_2PO_4)_2$. Déshydratation du produit amorphe obtenu et passage au diphosphate $Be_2P_2O_7$ qui existe sous deux formes cristallines. Comparaison avec la pyrolyse de $BeNH_4PO_4$.

Dans une Note antérieure [1] nous avons montré que l'addition à des solutions de phosphates : monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$, monomagnésien $Mg(H_2PO_4)_2$, etc., de volumes convenables de certains solvants organiques (acétone, dioxane, tétrahydrofurane, pyridine, etc.) provoquait la précipitation de phosphates : dicalcique $CaHPO_4$, dimagnésien $MgHPO_4$, etc. Nous avons tenté d'appliquer ce mode opératoire à la préparation de phosphates très mal connus, tel le phosphate dibéryllique $BeHPO_4$.

Quelques auteurs [2], [3], [4] ont obtenu autrefois des produits « caoutchouteux » mal définis en ajoutant de l'alcool à des solutions de $Be(OH)_2$ dans H_3PO_4; plus récemment, Travers et Perron [5] considèrent que si la précipitation de solutions de $Be(H_2PO_4)_2$ par l'alcool donne immédiatement du phosphate dibéryllique, celui-ci se décompose aussitôt en phosphate mono- et tribéryllique. De toutes manières les conditions de ces essais sont très imprécises.

L'addition d'acétone, de dioxane, etc. à des solutions concentrées de $Be(H_2PO_4)_2$ ($P_2O_5 = 55$ g/l) provoque la formation de masses visqueuses d'un bel aspect moiré lorsqu'on les étire; elles retiennent des quantités importantes de liquide difficile à éliminer par lavage; après séchage à l'air ou sous vide pour chasser la plus grande partie du solvant, le produit devient terne et perd sa plasticité; il retient du phosphate monobéryllique, aussi l'analyse donne un rapport $R = BeO/P_2O_5$ parfois voisin de 1,8 au lieu de 2 pour $BeHPO_4$. Il est amorphe d'après son diagramme X et le demeure par chauffage jusqu'à 600° environ, température où apparaît le diphosphate $Be_2P_2O_7$ cristallisé.

L'emploi de solutions diluées de $Be(H_2PO_4)_2$ ($P_2O_5 = 18$ g/l) auxquelles on ajoute un volume égal d'acétone permet de recueillir un précipité qui peut être lavé à l'eau et essoré. Après séchage à froid sous vide le produit est amorphe; d'après l'analyse le rapport $R = BeO/P_2O_5 \neq 2$ ($P_2O_5 = 55,20$ %, $BeO = 19,25$ %); par chauffage à 600° on observe la formation de $Be_2P_2O_7$ cristallisé et une perte $p = 26$ % correspondant à de l'eau (il n'a pas été décelé de quantités appréciables d'acétone); la formule $BeHPO_4$ $1,3H_2O$ traduit ces résultats.

Les corps amorphes recueillis dans les diverses préparations ne sont pas des mélanges équimoléculaires de phosphates mono- et tribéryllique;

en effet Be $(H_2PO_4)_2$ est d'une part cristallisé, qu'il soit sous forme anhydre ou sous forme d'hydrates et, d'autre part, il est très soluble. Or l'action de l'eau sur les produits préparés a été suivie à la température ordinaire par mesure du pH en fonction du temps; le pH diminue rapidement au début de l'attaque pour atteindre des valeurs voisines de 5 (suivant les échantillons) après quelques heures d'agitation; pour 813 mg de phosphate soit : 430 mg de P_2O_5 mis en suspension dans 100 ml d'eau, la quantité de P_2O_5 passée en solution est de l'ordre de 13 mg.

Seule l'analyse chimique permet de caractériser les composés amorphes très peu solubles que nous avons préparés. Récemment Goria et Airoldi ([6]) ont signalé au cours de la décomposition thermique de $BeNH_4PO_4$, H_2O la formation à 400° de $BeHPO_4$ cristallisé, après départ d'eau et d'ammoniac. Nous exposerons prochainement les résultats d'une étude sur la pyrolyse de $MgNH_4PO_4$, H_2O et $BeNH_4PO_4$, H_2O; indiquons dès maintenant que dans les deux cas nous avons observé l'existence d'une phase amorphe respectivement à 300°-600° et 580°-600° précédant l'apparition de $Mg_2P_2O_7$ et $Be_2P_2O_7$ cristallisés. La formation d'unités structurales formées de deux tétraèdres PO_4 résulte donc d'un réarrangement à partir d'une phase amorphe, qu'on parte du phosphate $BeHPO_4$, 1,3 H_2O lui-même amorphe, ou des phosphates $MgNH_4PO_4$, H_2O et $BeNH_4PO_4$, H_2O cristallisés.

Nous avons constaté également que le diphosphate $Be_2P_2O_7$ peut exister au moins sous deux formes cristallines : la variété (I) indiquée ci-dessus et la variété (II) qui apparaît à des températures variables, mais toujours supérieures à 900°, suivant l'origine et le mode de chauffage du monophosphate initial.

Nous donnons ci-dessous les principales distances réticulaires des deux variétés :

$Be_2P_2O_7$ I : 4,46 Å f; 4,20 F; 4,09 F; 3,72 f; 3,54 FF; 3,38 f; 3,25 m; 3,17 FF; 2,92 f; 2,78 ff; 2,61 m; 2,23 m; 2,20 f; 2,09 m; 2,04 f; 2,01 m; 1,82 m; 1,70 m.

$Be_2P_2O_7$ II : 4,71 FF; 4,47 FF; 3,72 FFF; 3,28 m; 3,03 m; 2,94 FFF; 2,76 f; 2,65 m; 2,55 m; 2,34 f; 2,11 F; 2,05 f; 2,00 m; 1,96 f; 1,73 F.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

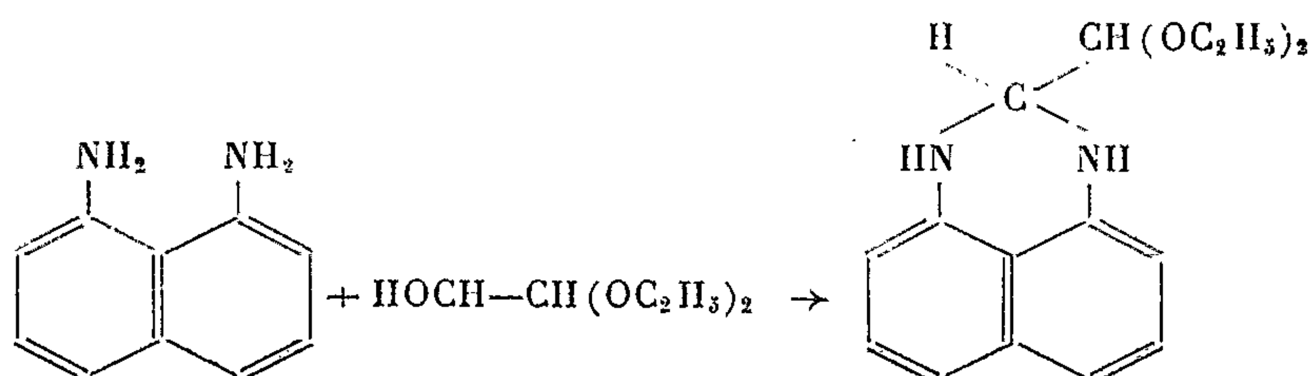
([1]) A. BOULLÉ et A. DE SALLIER DUPIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669.
([2]) ATTERBERG, *Jahresberichte*, 1873, p. 2.
([3]) SCHEFFER, *Jahresberichte*, 1859, p. 139.
([4]) BLEYER et MULLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 79, 1913, p. 263-267.
([5]) TRAVERS et PERRON, *Ann. Chim. Phys.*, 10e série, 1-2, 1924, p. 318-332.
([6]) C. GORIA et R. AIROLDI, *Annali Chimi*, 42, 1952, p. 160-167.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la condensation du monoacétal du glyoxal avec les diamines.* Note (*) de Mlle **Nicole Vinot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le monoacétal du glyoxal se condense, à chaud, avec les *o*-diamines aromatiques en donnant des hétérocycles diazotés; avec les diamines aliphatiques, la cyclisation n'a lieu que dans le cas d'une diamine secondaire.

Nous avons déjà montré ([1]) que le monoacétal du glyoxal pouvait se condenser avec le diamine-1.8 naphtalène pour donner, avec un rendement de 50 %, la (diéthoxyméthyl)-2 dihydro-1.3 périmidine :



Nous avons poursuivi ces condensations par l'étude de l'action du monoacétal du glyoxal sur d'autres diamines.

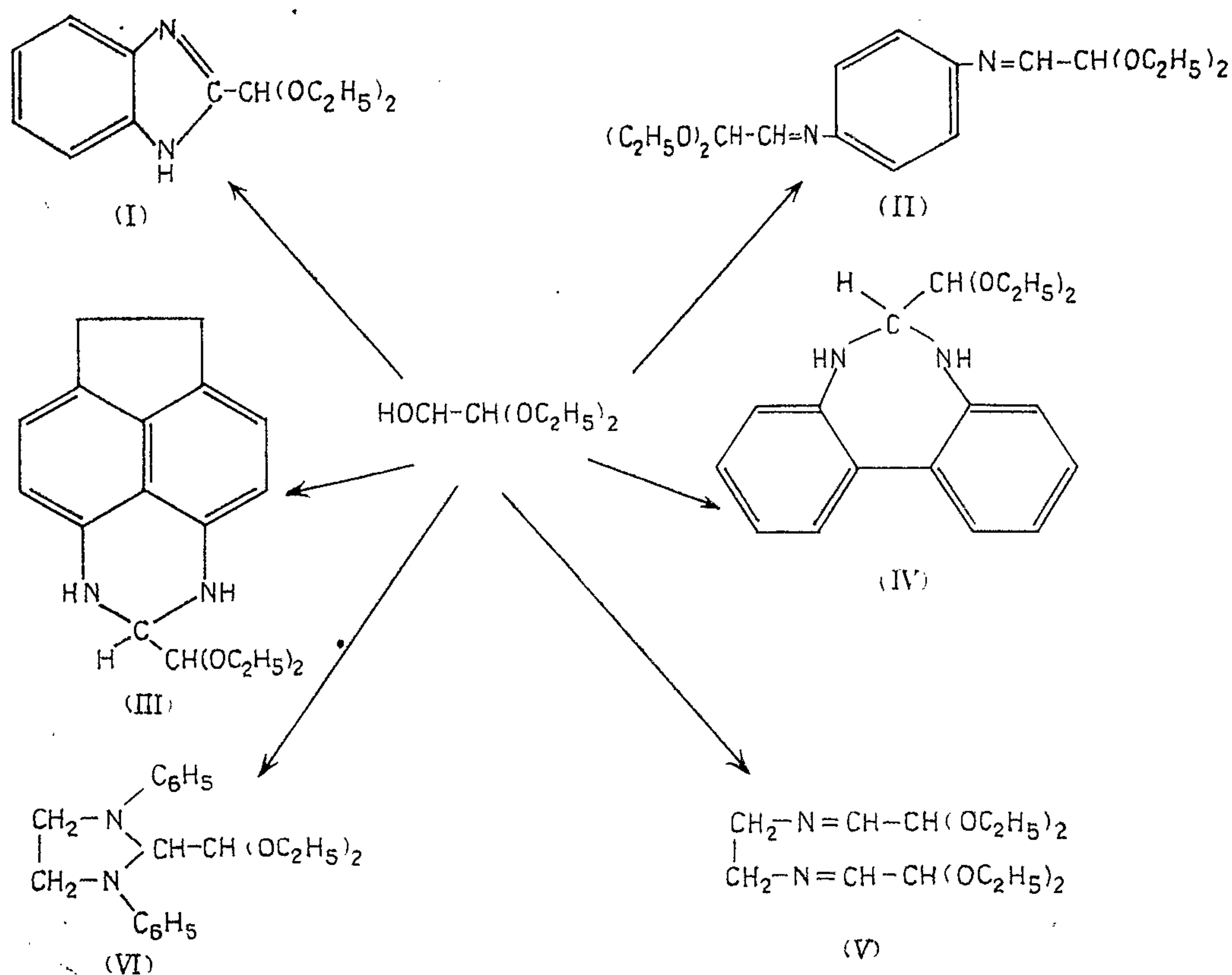
1. *Condensation avec les diaminobenzènes.* — L'*o*-phénylènediamine, chauffée 3 min avec le monoacétal du glyoxal, dans le nitrobenzène, donne, avec un rendement de 40 %, le (diéthoxyméthyl)-2 benzimidazole (I) qui est un solide blanc cristallisant en aiguilles dans le benzène, F 174-175°.

Ce composé a déjà été préparé par Baganz et Pflug ([2]), en condensant l'*o*-phénylènediamine avec le dichloro-1.2 diéthoxy-1.2 éthane. Par chauffage, en solution alcoolique, de la *p*-phénylènediamine avec le monoacétal du glyoxal, on obtient : le N.N'-bis-(β.β-diéthoxyéthylidène) *p*-phénylènediamine (II). Rdt 82 %. Liquide visqueux, stable; $É_{0,6}$ 169-172°. Analyse : $C_{18}H_{28}N_2O_4$, calculé %, C 64,34; H 8,40; N 8,34; trouvé %, C 64,84; H 8,12; N 8,72. Avec la *m*-phénylènediamine, on n'obtient que des résines.

2. *Condensation avec le diaminoacénaphtène.* — En traitant le diamino-5.6 acénaphtène avec le monoacétal du glyoxal, en solution alcoolique, on obtient une poudre rougeâtre qui donne par action de l'anhydride acétique, à froid, en solution éthérée, le dérivé diacétylé de la (diéthoxyméthyl)-2 dihydro-1.3 acépérimidine (III) avec un rendement de 45 %. Solide blanc qui cristallise en prismes dans l'alcool dilué, F 168-170°. Analyse : $C_{22}H_{26}N_2O_4$, calculé %, C 69,17; H 6,86; N 7,33; trouvé %, C 69,22; H 7,02; N 7,45.

Le diamino-1.2 naphtalène n'a pas donné le naphtimidazole attendu.

3. *Condensation avec les diaminobiphényles.* — Alors que la benzidine ne fournit que des résines avec le monoacétal du glyoxal, le diamino-2.2′ biphényle donne, avec un rendement de 50 %, le (diéthoxyméthyl)-7 dihydro-5.6 dibenzo (*df*) diazépine-1.3 (IV). C'est un liquide jaune, très visqueux. $\text{É}_{10^{-3}}$ 135-140°. Analyse : $C_{22}H_{26}N_2O_4$, calculé %, C 69,17; H 6,86; N 7,33; trouvé %, C 69,38; H 7,05; N 7,53.



4. *Condensation avec les diamines aliphatiques.* — L'action des diamines primaires, telles que l'éthylènediamine, ne conduit pas à l'élaboration d'un cycle, mais il se forme le N.N′-bis-(β.β-diéthoxyéthylidène) éthylènediamine (V) qui est un liquide mobile, incolore. $\text{É}_{0,5}$ 113-115°; n_D^{20} 1,461. Rdt 42 %. Analyse : $C_{14}H_{28}N_2O_4$, calculé %, C 58,38; H 9,80; N 9,73; trouvé %, C 57,94; H 9,67; N 9,90.

Si l'on traite le dianilino-1.2 éthane avec le monoacétal du glyoxal, il y a cyclisation et formation de N.N′-biphényl (diéthoxyméthyl)-2 imidazolidine (IV), qui se présente comme étant un solide blanc, cristallisant en aiguilles blanches dans l'alcool F 48-50°. Rdt 57 %. Analyse : $C_{20}H_{26}N_2O_2$, calculé %, C 73,68; H 8,04; N 8,59; trouvé %, C 73,74; H 8,39; N 8,67. Par action d'un acide dilué, on obtient les produits de départ. En traitant le composé par le chlorhydrate de phénylhydrazine,

il se forme la phénylhydrazone de l'aldéhyde correspondant. Aiguilles jaune pâle (alcool dilué). F 156-158°. Analyse : $C_{22}H_{22}N_4$, calculé %, C 77,26; H 6,48; N 16,38; trouvé %, C 77,40; H 7,13; N 16,21.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-avant.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) N. VINOT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 899.

(2) H. BAGANZ et J. PFLUG, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 89, 1956, p. 689.

(*Laboratoire de chimie organique, II, Sorbonne,* 1 *rue Victor-Cousin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'acide corynolique. Synthèse du racémique et de l'isomère* D *de la méthyl-21 hexatriacontanone-3* (1). Note (*) de M. **Raoul Toubiana**, présentée par M. Marcel Delépine.

Description de la préparation du racémique et de l'isomère D de la méthyl-21 hexatriacontanone-3 (XX). Aucun de ces produits n'est identique à un produit de dégradation de l'acide corynolique.

Une cétone F 79° $C_{37}H_{74}O$ (semicarbazone F 75°) a été obtenue par Takahashi (2) par oxydation de l'acide corynolique du bacille diphtérique. Cet auteur a proposé pour la cétone F 79°, la structure, soit d'une méthyl-21 hexatriacontanone-2, soit d'une méthyl-21 hexatriacontanone-3. Dans deux Notes précédentes (3), (4), nous avons exclu la première possibilité en synthétisant le racémique et la forme D de la méthylcétone. Dans la précédente Note, nous excluons également la seconde possibilité en synthétisant le racémique et la forme D de la méthyl-21 hexatriacontanone-3.

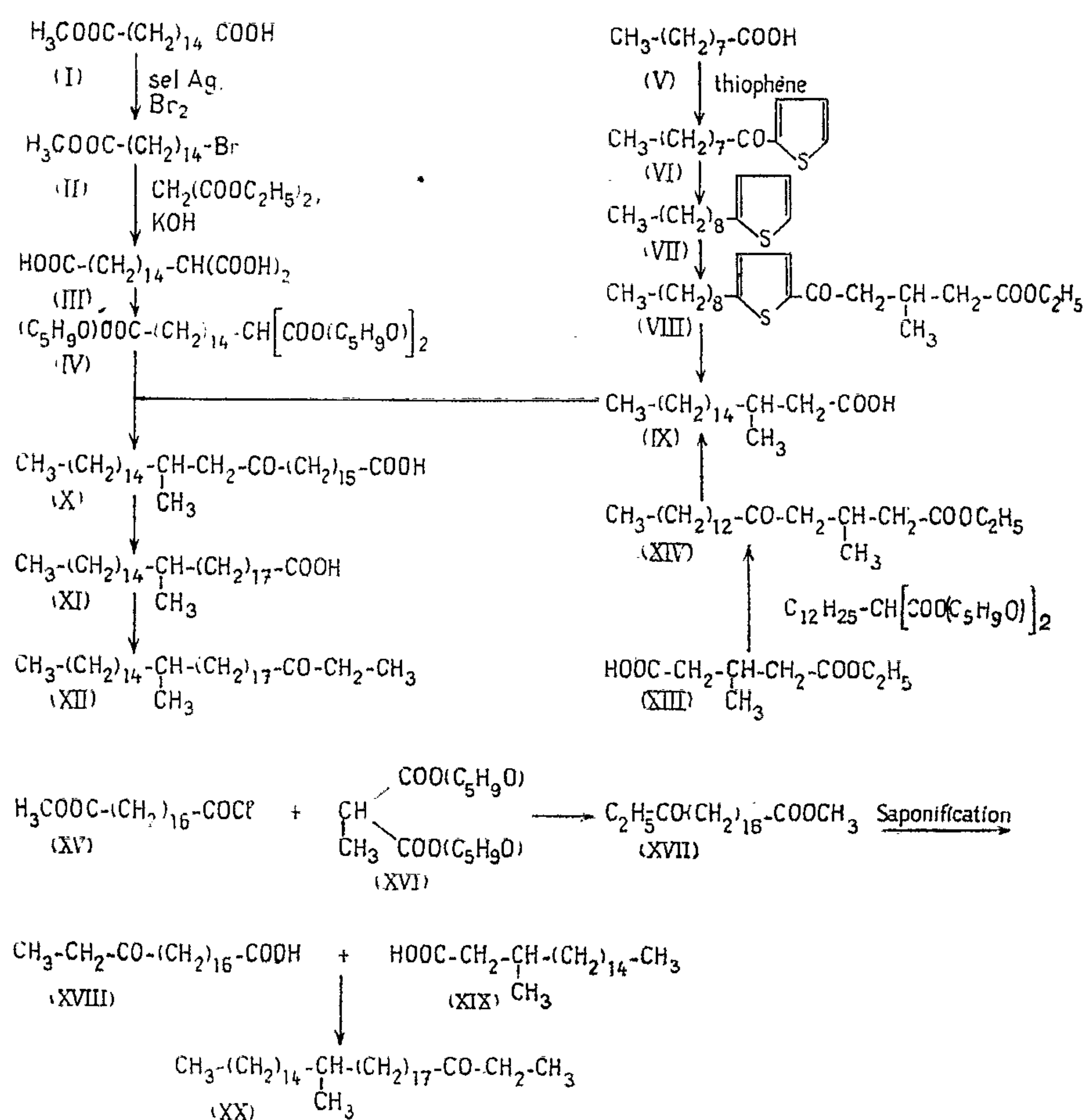
La dégradation selon Hunsdiecker du mi-ester de l'acide hexadécanedioïque-1.16 (I) conduit à l'ester ω-bromé (II), F 36-38°, $É_{0,1}$ 155-160° ($C_{16}H_{31}O_2Br$; calculé %, C 57,33; H 9,32; Br 23,83; trouvé %, C 57,38; H 9,12; Br 24,20). Après condensation malonique suivie de saponification, on obtient l'acide carboxy-2 heptadécanedioïque-1.17 (III), F 80-82° ($C_{18}H_{32}O_6$; calculé %, C 62,76; H 9,36; trouvé %, C 62,81; H 9,43). (Tri-ester : $É_{0,5}$ 190-200°, $n_D^{20,5}$ 1,4509.)

La réaction de l'acide nonanoïque (V) en présence de P_2O_5 sur le thiophène (5) permet d'obtenir le nonanoyl-2 thiophène (VI), n_D^{20} 1,5185, $É_{0,5}$ 130° ($C_{13}H_{20}OS$; calculé %, C 69,60; H 8,99; S 14,30; trouvé %, C 69,63; H 8,78; S 14,70) qui, après réduction selon Huang-Minlon, fournit le nonyl-2 thiophène (VII), $É_{0,5}$ 125-128°, n_D^{20} 1,4925 ($C_{13}H_{22}S$, calculé %, C 74,23; H 10,54; S 15,23; trouvé %, C 74,27; H 10,29; S 14,83).

Le chlorure du mi-ester éthylique de l'acide β-méthylglutarique (6) (XIII) réagissant sur le nonyl-2 thiophène (7) (VII) donne naissance au méthyl-3 oxo-5 [α-nonylthiényl]-pentanoate d'éthyle (VIII), $É_{0,1}$ 200° ($C_{21}H_{34}O_3S$; calculé %, C 68,80; H 9,34; trouvé %, C 68,66; H 9,16). La fonction cétone du dérivé (VIII) est ensuite transformée en thioacétal à l'aide d'éthane-dithiol et le produit brut est soumis à la désulfurisation par le nickel Raney; le méthyl-3 octadécanoate d'éthyle est alors isolé, saponifié et l'acide (IX) purifié par cristallisation dans l'acétone F 49-51° [litt. F 52° (8)]. Le rendement en acide (IX) obtenu par cette voie restant faible, nous avons eu recours à la synthèse malonique schématisée par la suite de réactions (XIII, XIV, IX).

La condensation malonique selon Bowman et Fordham (9) du chlorure de l'acide (IX) (6) sur le dérivé pyrannylé (IV) permet d'accéder à l'acide oxo-17 méthyl-19 tétratriacontanoïque (X), F 75-76°; ester méthylique :

F 51-52° ($C_{30}H_{70}O_3$; calculé %, C 78,48; H 12,81; trouvé %, C 78,56; H 12,99). Le cétoacide (X) est ensuite réduit selon Huang-Minlon en acide méthyl-19 tétratriacontanoïque, F 61-63°, ester méthylique F 49-50° ($C_{36}H_{72}O_2$; calculé %, C 80,52; H 13,52; trouvé %, C 80,30; H 13,84). Par réaction du chlorure de l'acide (XI) selon Bowman et Fordham sur l'acide méthylmalonique, on obtient la méthyl-21 hexatriacontanone-3 (XII), F 52-54° ($C_{37}H_{74}O$; calculé %, C 83,07; H 13,94; trouvé %, C 82,61; H 13,84).



Méthyl-21-D-hexatriacontanone-3 (XX). — La condensation malonique selon Bowman et Fordham du chlorure (6) du mi-ester méthylique de l'acide octadécanedioïque-1.18 (4) (XV) sur l'ester tétrahydropyrannylé de l'acide méthylmalonique (XVI) fournit l'oxo-18 eicosanoate de méthyle (XVII), F 61-63° qui est saponifié en acide oxo-18 eicosanoïque (XVIII), F 91-93° ($C_{20}H_{38}O_3$; calculé %, C 73,57; H 11,73; trouvé %, C 73,47; H 11,61).

La réaction selon Kolbe entre l'acide méthyl-3-D-stéarique (4) (XIX) et l'acide oxo-18 eicosanoïque (XVIII) permet d'accéder à la méthyl-21-D-

hexatriacontanone-3 (XX), F 58-60° ($C_{37}H_{74}O$; calculé %, C 83,07; H 13,94; trouvé %, C 83,15; H 13,88); cette substance n'a pas de pouvoir rotatoire mesurable.

Semicarbazone. — Employant les mêmes conditions qui ont permis de préparer ce dérivé dans le cas de méthylcétones ([3]), ([4]), il n'a pas été possible de l'obtenir dans le cas des deux éthylcétones décrites dans cette Note.

Les propriétés du racémique et de la forme D de la méthyl-21 hexatriacontanone-3 diffèrent assez nettement de celles de la cétone F 79° décrite par Takashashi pour que cette structure ne puisse être envisagée pour la cétone de dégradation de l'acide corynolique. Compte tenu de notre travail antérieur ([3]), ([4]), la cétone F 79° obtenue par oxydation de l'acide corynolique ne peut donc être une méthyl-21 hexatriacontanone-2 ou -3 et, par suite, la structure proposée par Takahashi ([2]) pour l'acide corynolique demande à être révisée ([10]).

(*) Séance du 4 décembre 1961.

([1]) 16e comm. sur les constituants des Corynebactéries; 15e comm. *voir* ([4]).

([2]) H. Takahashi, *J. Pharm. Soc. Japan*, 68, 1948, p. 292.

([3]) R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 884.

([4]) R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1965.

([5]) H. D. Hartough et A. I. Kosak, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3098.

([6]) Tous les chlorures d'acides ont été préparés à l'aide de chlorure d'oxalyle.

([7]) G. M. Badger, J. H. Rodda et W. H. Sasse, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4162.

([8]) J. Cason, H. J. Wolfhagen, W. Tarpay et R. E. Adams, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 147.

([9]) R. E. Bowman et W. D. Fordham, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3945.

([10]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (Grant n° E 28-38).

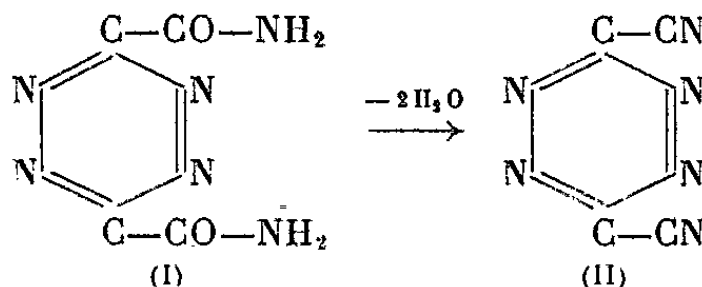
(*Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur un nouveau composé du carbone et de l'azote :* C_4N_6 (*dicyan*-3.6 *tétrazine*-1.2.4.5). Note de
M. **Eustache Gryszkiewicz-Trochimowski** et M[lle] **Marie Bousquet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la préparation et les propriétés de la dicyan-3.6 tétrazine-1.2.4.5 de formule C_4N_6, nouveau composé ne renfermant que du carbone et de l'azote.

En Chimie organique, on ne connaît que sept composés formés exclusivement de carbone et d'azote, qui aient été isolés à l'état pur et dont la constitution a été établie avec sûreté (¹). Ils appartiennent à différentes classes de corps organiques. L'état actuel de la connaissance de ces composés étant limité, on ne peut prévoir ni la possibilité d'existence de différents composés de ce genre, ni leurs propriétés. La synthèse des composés ne renfermant que du carbone et de l'azote présente beaucoup de difficultés à cause de leur structure très particulière et elle n'est réalisable que dans des cas exceptionnels.

Nous sommes arrivés à préparer le corps C_4N_6, la dicyan-3.6 tétrazine-1.2.4.5 par déshydratation de la diamide de l'acide tétrazine-1.2.4.5 dicarboxylique-3.6 au moyen de l'anhydride phosphorique



La technique expérimentale est la suivante :

Dans une ampoule de 50 ml surmontée d'un tube d'environ 22 cm de long et de 1 cm de diamètre préalablement remplie d'argon, on met 1,0 g de la diamide (I) bien mélangée avec 5,0 g d'anhydride phosphorique. On étire ensuite le tube aux deux extrémités de façon à pouvoir le sceller aux deux côtés après l'expérience.

On relie l'extrémité supérieure du tube à un robinet à trois voies permettant le raccord avec une bombe d'argon et avec la pompe à vide. On plonge l'ampoule jusqu'au premier étranglement dans un bain d'huile et lorsque la pression dans l'appareil atteint 0,1 mm environ on chauffe rapidement le bain d'huile jusqu'à 140°C; la réaction commence et l'on voit se déposer sur les parois de la partie inférieure du tube de petits cristaux d'un rouge vif du produit formé. On élève progressivement la température jusqu'à 150-160°; la sublimation devient rapide et l'on voit apparaître un collier de sublimat formé par un agglomérat de cristaux prismatiques assez gros (1 à 2 mm) brillants et transparents comme des rubis. A 170°

la réaction est déjà terminée. L'opération ne dure que 1 h à peine. Il est très aisé de resublimer une ou deux fois le produit en plongeant plus ou moins le tube dans le bain d'huile (à 150-160°). La sublimation ne dure que quelques minutes. Finalement, on laisse refroidir à la température ambiante après avoir rempli l'appareil d'argon on scelle les deux extrémités du tube. Rendement : 0,1 à 0,15 g (12 à 18 %).

Ce nouveau composé n'est pas stable; il n'est conservable que pendant plusieurs jours en atmosphère d'argon, et en absence complète d'humidité. Si ces conditions ne sont pas respectées, la teinte rouge s'accombrit progressivement et au bout de quelques jours devient brune. D'après les résultats de l'analyse élémentaire et d'après son mode de formation, on peut considérer le nouveau corps obtenu comme étant le dicyan-3.6 tétrazine-1.2.4.5 (II). C'est le huitième représentant des composés formés exclusivement de carbone et d'azote.

Le composé C_4N_6 sublime facilement, sans résidu, étant chauffé sur le bloc même à la pression atmosphérique. Il est facilement soluble dans l'éther et dans les solvants organiques usuels en conservant une coloration intense; il est insoluble dans l'éther de pétrole. L'eau et les acides minéraux dilués dissolvent le produit facilement en donnant une solution rouge dont la coloration disparaît rapidement surtout à chaud. Une décomposition totale a lieu avec dégagement d'acide cyanhydrique et d'azote. La soude diluée à la température ambiante provoque une coloration brune, et à chaud il se fait une décomposition avec dégagement d'azote. En solution dans l'éther anhydre, la teinte rouge initiale brunit en quelques minutes et si on laisse évaporer à l'air on obtient une masse brun foncé non cristallisable qui sent l'acide cyanhydrique. La solution aqueuse de cette masse présente un caractère fortement acide (pH 2 à 2,5) et à chaud elle se décolore avec dégagement d'azote. On voit que la solution éthérée du produit, abandonnée à l'air, est déjà hydrolysée avec libération d'acide cyanhydrique tandis que le noyau tétrazolique reste encore intact. On peut donc supposer la formation de bis-hydroxy tétrazine en se basant sur le caractère acide du produit obtenu après l'hydrolyse et sur la présence du noyau de tétrazine.

Actuellement, nous poursuivons les études.

(1) O. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1437-1445.
(2) T. CURTIUS, A. DARAPSKI et E. MULLER, 39, 1906, p. 3431.

(Centre d'Études du Bouchet, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et synthèse de la triacanthine.* Note de MM. **René Denayer**, **André Cavé** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Différents dérivés de l'adénine, substituée en position 3 et en position 7, ont été préparés. La triacanthine est la γ, γ-diméthylallyl-3 adénine (II), R = —CH_2—CH = C $(CH_3)_2$.

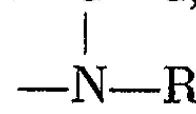
La triacanthine, alcaloïde des feuilles du *Gleditschia triacanthos* L. [1] a été identifiée [2] à la *togholamine* retirée des feuilles de l'*Holarrhena floribunda* G. Don [3] et à la *chidlovine* isolée du *Chidlovia sanguinea* Hoyle [4]. Elle répond à la formule $C_{10}H_{13}N_5$ et sa structure est celle d'une adénine substituée par une chaîne γ, γ-diméthylallyl, liée à un des atomes d'azote [5]. La première formule proposée est celle de la γ, γ-diméthylallyl-7 adénine [5]. Certaines propriétés physiques de cette base, pK'_a 5,4 et spectre ultraviolet, ne concordant pas avec celles des dérivés de l'adénine substituée en 7, cette structure a été revue [6] et la nouvelle formule est celle de la γ, γ-diméthylallyl-3 adénine. Seule était connue la méthyl-3 adénine [7], (II) (R = CH_3) et il était nécessaire de mettre au point une méthode de synthèse des dérivés de l'adénine substituée en 3.

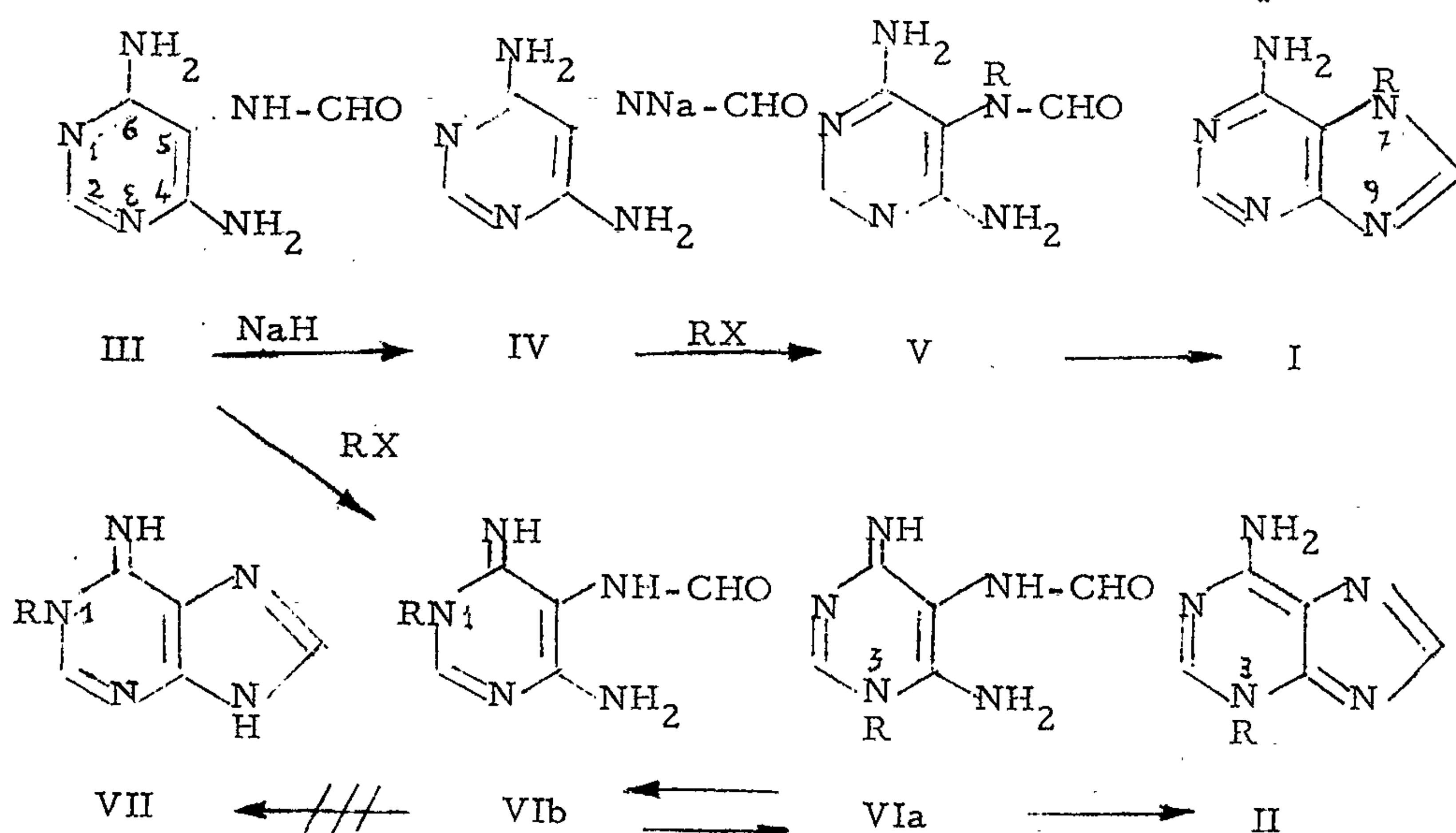
Une synthèse des dérivés de la purine substituée en 6 (H, Cl, S-C_2H_5, CH_2-C_6H_5) et en 7 ayant été décrite [8], cette méthode nous a permis de préparer différents dérivés de l'adénine substituée en 7. La matière première est la diamino-4.6 formamido-5 pyrimidine (III), facilement accessible [9]. La pyrimidine (III) est sodée par l'hydrure de sodium (IV), puis traitée, en solution dans le diméthylformamide, par un halogénure d'alcoyle, pour donner (V), qui est cyclisé en dérivé de l'adénine substituée en 7 (I). La cyclisation est plus ou moins difficile suivant la nature du substituant et nécessite un chauffage à 200-220° dans le formamide ou la diéthanolamine.

L'alcoylation directe de la pyrimidine (III), par un halogénure d'alcoyle, *conduit, avec un bon rendement, à un dérivé substitué sur un des azotes du cycle pyrimidique* représenté par les formules (VI *a*) et (VI *b*) tautomères. L'alcoylation d'un azote cyclique de la pyrimidine est à rapprocher de l'alcoylation des α et γ-pyridines, conduisant aux pyridones-imines substituées sur l'azote cyclique [10], par transfert partiel sur cet atome du doublet libre de la fonction amine primaire. Les deux NH_2 de la formamide (III), étant en ortho et en para des deux azotes cycliques et la

formule étant symétrique, tout concourt à une alcoylation sur un des azotes du cycle.

Le dérivé (VI) *se cyclise facilement pour donner un seul produit qui est une adénine substituée en position* 3 (II). La cyclisation est donc plus facile à partir de (VI *a*) qu'à partir de (VI *b*) qui devrait donner une adénine substituée en position 1 (VII). Ceci s'explique par une situation différente de la fonction amine primaire dans (VI *a*) et dans (VI *b*). Dans (VI *a*), cette fonction est engagée dans le système énamine $H_2\ddot{N}—C=C$, alors





que dans (VI *b*), on a $H_2\ddot{N}—C=C$. L'énamine du tautomère (VI *a*) est



plus réactive que celle du tautomère (VI *b*), le groupe NH_2, dans (VI *a*) étant en compétition avec le groupe amine tertiaire >NR alors que, dans (VI *b*) la conjugaison de NH_2 est en compétition avec le groupe imine N=C. L'amine tertiaire de (VI *a*) étant plus basique que le groupe N=C de (VI *b*), la basicité de l'amine primaire est plus forte dans (VI *a*) que dans (VI *b*) et (VI *a*) se cyclisera plus vite que (VI *b*) puisque le doublet du groupe NH_2 est plus libre que dans (VI *b*).

Les constantes de la méthyl-7 et de la méthyl-3 adénine correspondent aux données de la littérature (7), (11). La triacanthine est parfaitement identique (spectre infrarouge) à la γ, γ-diméthylallyl-3 adénine (II), $R=—CH_2—CH=C(CH_3)_2$ ce qui est une confirmation de sa structure.

Constantes physiques des dérivés de l'adénine.	F (°C).	pK'_a (DMF 50 %).	Spectres ultraviolets: λ_{max} (mμ).		ε.	$\frac{\varepsilon\ 280\ m\mu}{\varepsilon\ 260\ m\mu}$.	isosbestiques (mμ).
Méthy-7 ($C_6H_7N_5$)	345	3,5	H^+	272	13 800	1,02	221, 232, 251
			OH^-	270	10 500	0,87	
Benzyl-7 ($C_{12}H_{11}N_5$)	234	3,4	H^+	274	13 500	1,09	221, 235, 250
			OH^-	272	10 600	0,87	
Cyclopentyl-7) ($C_{10}H_{13}N_5$)	242	3,4	H^+	273	13 150	1,06	222, 235, 253
			OH^-	272	10 170	0,82	
γ, γ-diméthylallyl-7 ($C_{10}H_{13}N_5$)	194	3,3	H^+	274	12 600	1,00	223, 235, 251
			OH^-	273	10 300	0,77	
Méthyl-3 ($C_6H_7N_5$)	302	5,3	H^+	274	15 900	1,26	240, 281
			OH^-	272	13 600	1,46	
Benzyl-3 ($C_{12}H_{11}N_5$)	273	5,4	H^+	275	17 700	1,43	240, 283
			OH^-	274	12 700	1,42	
Furfuryl-3 ($C_{10}H_{13}N_5$)	245	5,3	H^+	276	17 500	1,42	240, 283
			OH^-	274	12 500	1,43	
γ, γ-diméthylallyl-3 ($C_{10}H_{13}N_5$)	230	5,4	H^+	274	17 500	1,32	240, 282
			OH^-	273	13 800	1,47	

(1) A. S. BELIKOV, A. I. BANKOWSKY et M. V. TSAREV, *Zhur. Obschei Khim.*, 24, 1954, p. 919.
(2) A. CAVÉ, J. A. DEYRUP, R. GOUTAREL, N. J. LEONARD et X. G. MONSEUR, *Ann. pharm. fr.*, (sous presse).
(3) M.-M. JANOT, A. CAVÉ et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 896.
(4) X. G. MONSEUR et E. L. ADRIAENS, *J. Pharm. Belg.*, 1960, p. 279.
(5) N. J. LEONARD et J. A. DEYRUP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6202.
(6) N. J. LEONARD et J. A. DEYRUP, *J. Amer. Chem. Soc.* (sous presse).
(7) G. B. ELION, *Ciba Foundation Symposium, Chem. and Biology. Purines*, 1957, p. 39; P. BROOKES et P. D. LAWLEY, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 539.
(8) J. A. MONTGOMERY et K. HEWSON, *Abstracts of papers du 139e Meeting de l'Amer. Chem. Soc.*, 21-30 mars 1961 à Saint-Louis (Missouri), p. 16 N.
(9) L. F. CAVALIERI, J. F. TINKER et A. BENDICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 533.
(10) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, XX, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 121.
(11) P. PRASAD et R. ROBINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6401.

(*Laboratoire de Recherche de l'Union Chimique Belge, Bruxelles* et *Institut de Chimie des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette, C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Etude de la substitution de quelques dérivés di- et triméthylés du thianaphtène au moyen de la réaction de Friedel-Crafts* [1]. Note de MM. **Pierre Faller** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

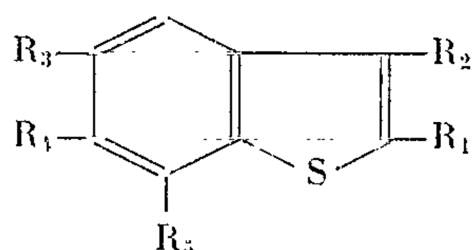
Les auteurs ont étudié la réaction d'acétylation du diméthyl-2.3 thianaphtène et des triméthyl-2.3.5 et 2.3.7 thianaphtènes, au moyen de la méthode de Friedel-Crafts. Les méthylcétones obtenues ont été caractérisées et réduites en leurs dérivés éthylés correspondants. La structure de ces derniers a été établie par désulfuration au nickel de Raney et étude spectrographique infrarouge des hydrocarbures benzéniques polysubstitués résultants.

Récemment Royer et coll. [2] ont étudié l'acétylation, suivant Friedel-Crafts, du diéthyl-2.3 thianaphtène et des triéthyl-2.3.5 et 2.3.6 thianaphtènes. Avec le diéthyl-2.3 thianaphtène ces auteurs ont obtenu comme produit prépondérant le diéthyl-2.3 acétyl-6 thianaphtène à côté de diéthyl-2.3 acétyl-5 thianaphtène. La structure des produits éthylés obtenus, par réduction selon Wolff-Kishner-Minlon, a été établie par spectrographie infrarouge des produits de désulfuration au nickel de Raney. Toutefois, dans ces séries, tous les produits décrits étant liquides, aucune séparation des isomères obtenus n'a pu être effectuée [1].

Dans le présent travail, nous avons étudié l'acétylation du diméthyl-2.3 thianaphtène (I), des triméthyl-2.3.5 et 2.3.7 thianaphtènes (II) et (III), tous trois obtenus purs de synthèse [3].

Dans les trois cas, *les méthylcétones obtenues sont solides* ce qui en permet l'isolement à l'état pur de façon certaine.

Avec le diméthyl-2.3 thianaphtène (I), nous obtenons un mélange des cétones (IV) et (V), séparées par cristallisations fractionnées, mélange où prédomine le composé-6 substitué (IV) (70 %) à côté du dérivé cétonique-5 subtsitué (V) (30 %). Ce fait est en accord avec les résultats de Royer et coll. [1]; toutefois cette proportion semble être assez variable et dépendre du facteur température de la réaction.



(I) $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = R_5 = H$;
(II) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$, $R_4 = R_5 = H$;
(III) $R_1 = R_2 = R_5 = CH_3$, $R_3 = R_4 = H$;
(IV) $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_5 = H$, $R_4 = CO{-}CH_3$;
(V) $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = CO{-}CH_3$, $R_4 = R_5 = H$;
(VI) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$, $R_4 = CO{-}CH_3$, $R_5 = H$;
(VII) $R_1 = R_2 = R_5 = CH_3$, $R_3 = H$, $R_4 = CO{-}CH_3$;
(VIII) $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_5 = R_5 = H$, $R_4 = C_2H_5$;
(IX) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$, $R_4 = C_2H_5$, $R_5 = H$;
(X) $R_1 = R_2 = R_5 = CH_3$, $R_3 = H$, $R_4 = C_2H_5$.

Avec le triméthyl-2.3.5 thianaphtène (II) un seul dérivé acétylé est obtenu : le dérivé-6 substitué (VI).

Le triméthyl-2.3.7 thianaphtène (III) donne également un seul produit : la méthylcétone-6 substituée (VII).

La réduction des cétones (IV), (VI) et (VII-, selon la technique de Minlon, nous donne respectivement : le diméthyl-2.3 éthyl-6 thianaphtène (VIII), le triméthyl-2.3.5 éthyl-6 thianaphtène (IX) et le triméthyl-2.3.7 éthyl-6 thianaphtène (X). La structure de ces trois polyalcoylthianaphtènes (VIII), (IX) et (X), a été établie de façon certaine par désulfuration au nickel de Raney et étude spectrographique infrarouge des benzènes polysubstitués obtenus.

Ces résultats, ainsi que les analyses des corps nouveaux décrits dans la présente Note, feront l'objet d'un Mémoire détaillé dans un autre recueil.

DESCRIPTION DES CORPS NOUVEAUX OBTENUS :

Diméthyl-2.3 *acétyl*-5 (*et* -6) *thianaphtènes* (IV) *et* (V), $C_{12}H_{12}OS$, $É_{3}$ 170-175°, huile jaune se solidifiant rapidement (70 % de rendement).

Diméthyl-2.3 *acétyl*-6 *thianaphtène* (IV), aiguilles incolores (éther de pétrole), F 64,5-65°.

Dinitro-2.4 *phénylhydrazone* : $C_{18}H_{16}O_{4}N_{4}S$, poudre rouge vif, très peu soluble dans l'alcool, F_{inst} 296°,5.

Oxime : $C_{12}H_{13}ONS$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 179°.

Diméthyl-2.3 *acétyl*-5 *thianaphtène* (V), paillettes incolores (éther de pétrole), F 140-145°, obtenu nettement moins pur que son isomère -6 substitué.

Diméthyl-2.3 *éthyl*-6 *thianaphtène* (VIII) $C_{12}H_{14}S$, $É_{17,5}$ 172°, huile incolore, réfringente, d_4^{20} 1,060, n_D^{20} 1,5995 (réfraction moléculaire calculée 60,79, avec I_s 9,444 (4), trouvée 61,36).

Picrate : $C_{18}H_{17}O_{7}N_{3}S$, paillettes rouge orangé (alcool absolu), F_{inst} 79°.

Triméthyl-2.3.5 *acétyl*-6 *thianaphtène* : $C_{13}H_{14}OS$, $É_{16}$ 207,5-208°, huile cristallisant rapidement, obtenue avec 95 % de rendement, paillettes incolores (éther de pétrole), F 66°,8.

Oxime : $C_{13}H_{15}ONS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 191°.

Semicarbazone : $C_{14}H_{17}ON_{3}S$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 252°.

Dinitro-2.4 *phénylhydrazone* : $C_{19}H_{18}O_{4}N_{4}S$, poudre rouge (alcool), F_{inst} 260°.

Triméthyl-2.3.5 *éthyl*-6 *thianaphtène* (IX) : $C_{13}H_{16}S$, $É_{17}$ 178-179°, huile cristallisant rapidement, paillettes incolores (alcool), F 63°,5.

Picrate : $C_{19}H_{19}O_{7}N_{3}S$, aiguilles rouge orangé (alcool absolu), F_{inst} 123°.

Triméthyl-2.3.7 *acétyl*-6 *thianaphtène* (VII) : $C_{13}H_{14}OS$, $É_{16}$ 215°, huile cristallisant en fines aiguilles incolores (alcool aqueux), F 98°.

Oxime : $C_{13}H_{15}ONS$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 194°,5.

Semicarbazone : $C_{14}H_{17}ON_{3}S$, poudre incolore (alcool), F_{inst} 243°.

Dinitro-2.4 *phénylhydrazone :* $C_{19}H_{18}O_4N_4S$, poudre rouge (alcool), F_{inst} 197°.

Triméthyl-2.3.7 *éthyl*-6 *thianaphtène :* $C_{13}H_{16}S$,$É_{17}$ 177-179°, cristaux incolores (alcool), F 41,°5.

Picrate : $C_{19}H_{19}O_7N_3S$, poudre rouge vif (alcool absolu), F_{inst} 104°.

(1) Cette étude avait été entreprise dans notre laboratoire antérieurement à la parution du Mémoire de M. Royer et coll. (2).

(2) R. Royer, P. Dermerseman et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1534.

(3) E. E. G. Werner, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1949, p. 509.

(4) Pour la valeur de I_s se référer à notre Mémoire, Partie XVIII, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(*Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur l'origine de la coloration rouge de certains sédiments permo-triasiques.* Note (*) de MM. **Pierre Maurel**, **Aristides Romero** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'examen de sédiments permo-triasiques des environs de Saint-Affrique (Aveyron) et Amélie-les-Bains (Pyrénées-Orientales) a montré dans tous les échantillons rutilants la présence de quelques pour-cent d'oligiste. Ce minéral disparaît dans les formations vertes du même âge. Les échantillons rouges sont systématiquement plus riches en fer que les échantillons verts. Le rapport Fe_2O_3/FeO y est aussi plus élevé.

Le Permien et la base du Trias sont, en Europe occidentale, marqués par l'abondance des faciès rutilants. Si l'on admet, depuis longtemps, que cette couleur est due à des composés de fer, l'accord est loin d'être général quant à la nature minéralogique exacte du pigment; l'oligiste, la « turgite », la goethite ont été signalés comme des pigments possibles ([1]), ([3]), ([2]).

A l'occasion d'une étude générale des sédiments des régions d'Amélie-les-Bains (Pyrénées-Orientales) et de Saint-Affrique (Aveyron), où le Permo-Trias est bien représenté, nous avons enregistré des diffractogrammes de roches rouges, de cet âge, dans les conditions les plus favorables à la mise en évidence de faibles quantités de composés ferrugineux (rayonnement K_α du cobalt, grande sensibilité).

Dans *tous* les échantillons rutilants examinés (16) on observe trois raies faibles à 2,71, 1,84 et 1,69 Å qui sont parmi les raies les plus intenses de l'oligiste (raies de notation 104, 116 et 204). La raie intense à 2,52 Å existe aussi sur les diagrammes, mais nous n'en avons pas tenu compte, puisque ce peut-être aussi une raie 004 d'illite qui est, dans toutes les roches étudiées, le minéral argileux principal.

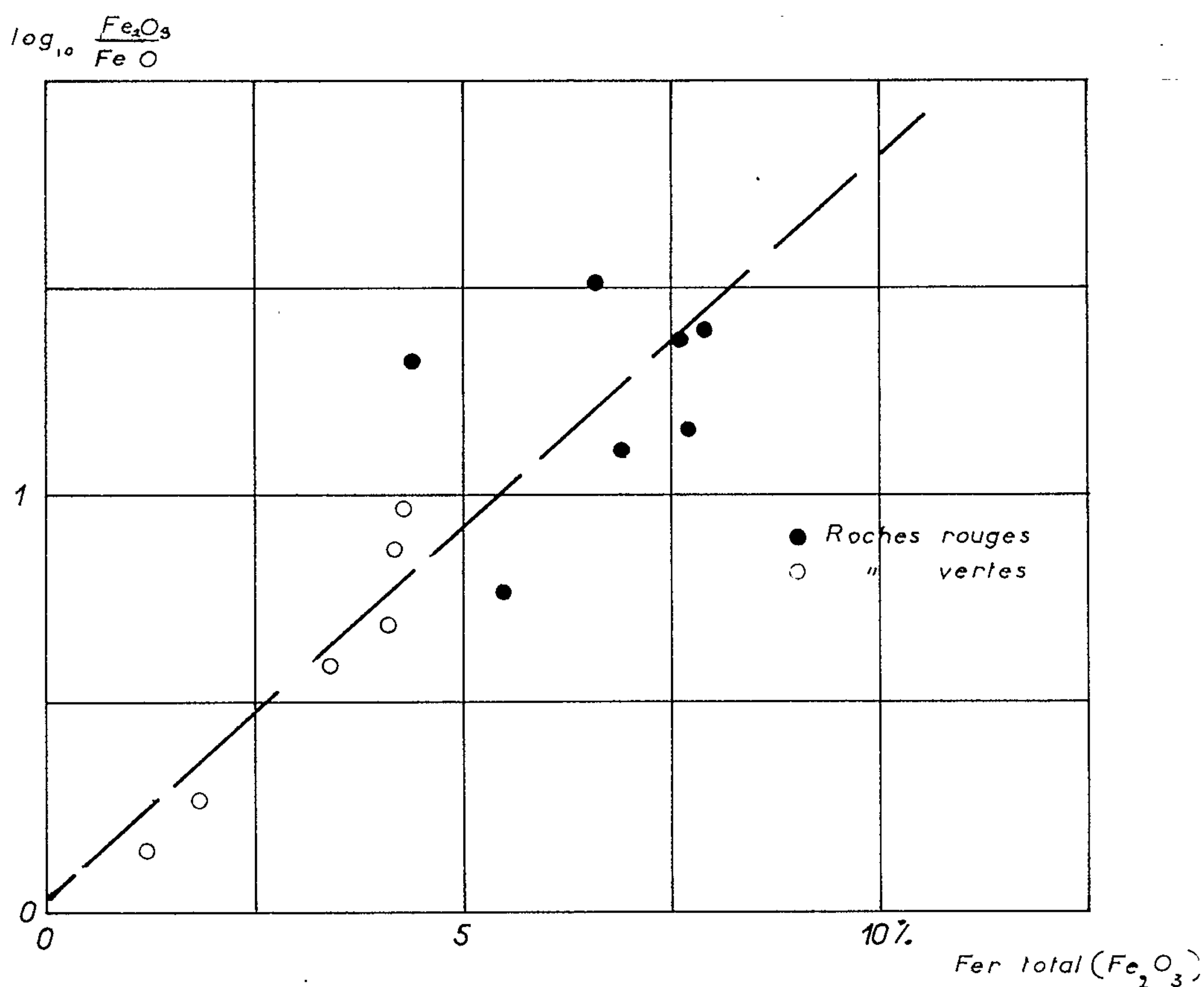
Il arrive souvent que des assises vertes soient intercalées dans la masse des formations rouges; on y trouve aussi des taches vertes. Dans *tous* les échantillons verts examinés (8), les raies précédentes ont disparu.

Pour les échantillons permo-triasiques de ces deux régions, la liaison entre la couleur rouge et la présence d'oligiste est donc manifeste.

Nous avons cherché à évaluer les quantités d'oligiste présentes dans les échantillons rouges. Des estimations, faites par diffraction des rayons X montrent qu'il s'agit de quelques pour-cent.

On peut enfin se demander si la couleur, rouge ou verte, de ces sédiments dépend de circonstances physicochimiques particulières, pendant ou après la sédimentation, ou si la présence de l'oligiste traduit simplement

un excès de fer qui n'a pu entrer en combinaison dans les minéraux argileux. Pour répondre à cette question, nous avons dosé le fer dans 13 échantillons dont 7 sont rouges et 6 sont verts. Le résultat de ces dosages est représenté, pour chaque échantillon (*fig.* 1), par un point dont l'abscisse donne le fer total (en pour-cent de Fe_2O_3) et l'ordonnée le logarithme du rapport pour-cent de Fe_2O_3/pour-cent de FeO (le logarithme a seulement été choisi en raison des variations considérables de ce rapport).



L'inspection de cette figure montre, à première vue, que les échantillons rouges sont beaucoup plus riches en fer que les échantillons verts. La teneur moyenne des échantillons rouges, exprimée en Fe_2O_3, est de 6,65 %, celle des échantillons verts de 3,20 %.

L'apparition de l'oligiste, et de la couleur rouge, résulte donc simplement d'un accroissement de la teneur en fer des sédiments.

On remarque aussi, dans la figure, une corrélation très nette entre la teneur totale en fer et le rapport Fe_2O_3/FeO : les échantillons rouges, les plus riches en fer, sont aussi ceux où le fer a le plus tendance à adopter la valence 3. On peut donc encore distinguer les échantillons verts des échantillons rouges à l'aide de la valeur que prend le rapport Fe_2O_3/FeO, comme l'a déjà signalé N. M. Strakhov (4).

Signalons, pour terminer, que nous avons aussi examiné quelques échantillons rutilants de grès des Vosges, et de marnes dano-montiennes (garumniennes) des Pyrénées; tous contiennent de l'oligiste. La présence d'oligiste dans les formations rutilantes paraît donc un fait général.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) J. JUNG, *Précis de Pétrographie*, Paris, p. 73.

(2) F. RINNE, *La Science des Roches*, éd. française, Paris, 1950, p. 188.

(3) J. RICOUR, *Thèse*, Paris 1960, chap. X, p. 6.

(4) N. M. STRAKHOV, *Méthode d'étude des roches sédimentaires*, *Annales du Service d'Information géologique* (traduction), 1957.

GÉOLOGIE. — *Géologie de la cime de la Fascia et de ses abords* (*Massif du Marguareis, Alpes-Maritimes*). Note (*) de M. **André Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette Note apporte des précisions sur la stratigraphie et la structure propre du secteur de la Fascia et décrit les relations entre cette montagne et l'unité du Vecchio, définie antérieurement (1), (2).

Au Nord-Est du col de Tende, la cime de la Fascia, qui domine le village de Limone, constitue la partie nord-occidentale du massif du Marguareis.

1. Stratigraphie du massif de la Fascia et de ses abords. — Dans le massif « briançonnais » du Marguareis, une des plus belles coupes est fournie par les contreforts orientaux du massif de la Fascia (col de Plane, Salvadore, Tête de Chaudon). Ayant eu l'occasion de reprendre cette coupe, signalée maintes fois déjà (3) à (6), j'ai pu faire les observations suivantes : de bas en haut,

Trias. —L'extrême base du Trias moyen n'est pas visible ici où la coupe débute par des calcaires dolomitiques et des dolomies souvent jaunes, avec quelques vermicules (Anisien?); viennent ensuite des dolomies grises à faciès Ladinien avec Diplopores et rares bancs de calcaire dolomitique.

Jurassique moyen et supérieur; *Néocomien*?. — Le Jurassique moyen paraît ici reposer directement sur les dolomies du Trias moyen sans interposition de niveaux à faciès norien ou liasique (du type des faciès de Roccavione). Les anciens auteurs avaient toutefois signalé des *Arietites* (?) dans ce secteur. Le Dogger daté est surmonté par des couches calcaires rapportées au Callovo-Argovien, supportant elles-mêmes les calcaires du sommet du Jurassique qui offrent par endroits le faciès de Guillestre. Au toit de cet ensemble, apparaît un hard-ground encore inconnu jusqu'ici : au droit de la pointe San Salvadore, il sépare des calcaires rosâtres à *Globochæte* et grands Saccocomidés de calcschistes bleus à prismes d'Inocérames.

Il semble qu'on doive considérer les dépôts néocomiens comme sporadiques ou érodés par endroits (1), (2), (7).

Crétacé moyen-supérieur; *Tertiaire*. — Les calcschistes, attribuables au Crétacé supérieur, se poursuivent jusqu'en haut de la pointe de San Salvadore. Près du sommet lui-même de la Fascia, ils passent latéralement à du Flysch brun jaunâtre qui supporte des calcaires bleus à faciès lutétien avec Nummulites. Ces derniers affleurent surtout sur le versant occidental de la Fascia.

Flysch. — Au Nord du sommet de la pointe de San Salvadore (coord. Lamb. $X = 1022,82$, $Y = 223,8$) affleure un Flysch brun à niveaux charbonneux qui paraît former le terme ultime de la sucession. Ce Flysch, non daté actuellement, renferme des roches éruptives à rapprocher des

diabases dont la présence peut être expliquée de plusieurs manières : l'hypothèse la plus tentante, *actuellement*, est de considérer que les roches éruptives et le Flysch représentent un témoin d'une série interne génoise.

Notons d'autre part ici que le Flysch du col de Plane [Flysch « pr » (9) ou « Flysch noir » (4), (6)] renferme des schistes bariolés; la présence de ceux-ci dans un Flysch offrant par ailleurs le faciès de la série basale du Flysch à Helminthoïdes, permet de rapprocher ce lambeau d'autres décrits antérieurement (1), (2) et de celui du plan Ambroise qui renferme des Rosalines.

2. Structure propre du massif de la Fascia et de ses abords. — L'analyse structurale du secteur de la Fascia montre la superposition de deux styles tectoniques. La masse des terrains jurassiques et crétacés est en effet impliquée dans les plis couchés vers le Sud - Sud-Ouest. Au niveau des rochers du Cros, des plis en S sont formés par le Tithonique à faciès de Guillestre. Des dislocations analogues paraissent affecter les terrains des Carsènes (massif du Marguareis proprement dit). A. Faure-Muret et P. Fallot (4) ont d'autre part signalé des « accidents chevauchants complexes » dans la haute vallée du Rio Freddo. Au Sud des rochers du Cros, les terrains jurassiques sont ployés en un grand anticlinal décrit antérieurement (3) au niveau de la Tête de Chaudon.

Plus au Sud encore, le massif de la Cime du Coin est formé par plusieurs écailles de calcaire jurassique, fichées dans les calcschistes du Crétacé. La plus haute de ces écailles, signalée auparavant (6), forme le sommet de la Cime du Coin. Ces dislocations que P. Fallot et A. Faure-Muret ont qualifiées d'intercutanées ne sont visibles que dans les grandes entailles naturelles. En surface, le massif du Marguareis se présente comme un grand entablement calcaire, compartimenté par de nombreuses failles. Ce style particulier (5), de surface, a été encore parfois accentué par de nombreux effondrements karstiques. L'accident Nord-Sud qui passe au col de Plane paraît être un des plus importants du massif du Marguareis. Cette ligne de dislocation, déjà figurée par Zaccagna (8), sépare le compartiment de la Fascia elle-même à l'Ouest de celui du Marguareis proprement dit à l'Est. Par endroits, cet accident est légèrement chevauchant vers l'Ouest; ce phénomène s'exagère vers le Sud : au col de Plane en effet, le Tithonique-Néocomien du compartiment oriental repose sur la tranche des calcaires triasiques du compartiment occidental (accident de type faille-pli?).

3. Relations structurales entre les massifs de la Fascia et du Monte Vecchio. — Le Vallone San Giovanni permet d'étudier la superposition du massif de la Fascia sur le prolongement méridional de l'unité du Vecchio. A l'Est du village San Giovanni, cette dernière est composée par du Trias dolomitique et du Permo-Werfénien. L'ensemble, ployé en anticlinal couché, forme le prolongement (ou relais) de l'anticlinal du Colletto di Cagera, précédemment défini (1), (2). Du Flysch brun noir à

niveaux charbonneux surmonte le flanc normal de cet anticlinal; il renferme à la base quelques fragments de calcaire dolomitique et un morceau de calcaire à cachet jurassique et a pu être daté du Sénonien par *Rosalinella elevata* Br., *Ros. tricarinata* Q. et *Ros. linnei* d'Orb. (détermination de M. P. Marie). A hauteur de Il Crest, ce Flysch paraît passer à des calcschistes sombres à *Rosalinella linnei lapparenti* (dét. P. Marie).

Ce Flysch écrasé supporte la série de la Fascia elle-même, dont le Trias est fortement réduit mécaniquement sur ce versant. Le contact anormal basal décrit ici pour la série de la Fascia se raccorde vers le Nord à celui précédemment défini (4) dans le secteur du Vallone Almellina [= ligne de dislocation de Zaccagna (8)]. L'amplitude du chevauchement est d'environ 6 km et le contact anormal est bien visible depuis le col de Tende.

Pour conclure, on remarquera que, outre les précisions stratigraphiques apportées sur le secteur de la Fascia, la mise en évidence d'un Flysch à « roches vertes » dans cette région classique constitue un fait nouveau dont toute interprétation doit tenir compte. On soulignera d'autre part que l'allochtonie relative de l'ensemble de la Fascia est maintenant démontrée sur la base d'arguments paléontologiques. La démonstration de ce fait auparavant discuté apporte une explication de l'intense zone d'écrasement située au Sud de la Cime du Coin (« zone des Selle Vieilles » de A. Faure-Muret, « en avant » du massif du Marguareis) et que nous avons suivie vers l'Ouest jusqu'à la Vermenagna. On sait (9) que cette zone d'écrasement dans la série basale du Flysch à Helminthoïdes paraît se retrouver aussi dans le Vallone Arpiola, « en avant » du Monte Vecchio. Il semble donc que, dans cette région, le « Briançonnais » soit venu s'appuyer « en bloc » contre la série du Flysch à Helminthoïdes.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) A. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3001.

(2) A. GUILLAUME, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dyn.*, (2), 4, fasc. 1, 1961, p. 51-62.

(3) S. FRANCHI, *Boll. R. Com. Geol. Ital.*, n° 1, 1894, p. 1-56.

(4) A. FAURE-MURET et P. FALLOT, *Bull. Serv. Carte Géol. de France, C. R. Coll. Camp.*, 1953, 52, n° 241, 1954, p. 283-319.

(5) P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Ibid.*, 53, n° 246, B, 1955, p. 45-75.

(6) P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Ibid.*, n° 250, B, 1956, p. 35-66.

(7) M. LANTEAUME, *Bull. Soc. Géol. France*, (6), 8, 1958, p. 651-674.

(8) D. ZACCAGNA, *Serv. Geol. Ital.*, Feuille n° 91, 1934.

(9) A. G., *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 951-960.

(Laboratoire de Géologie dynamique, Sorbonne, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Présence de Turonien dans la vallée de l'Ognon (Doubs).* Note (*) de Mme **Solange Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte d'une microfaune à *Globotruncana helvetica* Bolli dans les calcaires crayeux d'Auxon-Dessus permet de mettre en évidence l'existence du Turonien dans la vallée de l'Ognon.

Le Crétacé supérieur de la vallée de l'Ognon est représenté par des calcaires crayeux blanc jaunâtre. Les anciens auteurs, à la suite de la découverte de quelques gisements fossilifères à *Acanthoceras mantelli* et *Turrilites costatus*, les ont attribués globalement au Cénomanien. Les affleurements sont actuellement très rares. C'est à la faveur de terrassements pour la construction d'une maison que j'ai pu observer une coupe fraîche à la sortie Nord d'Auxon-Dessus, à environ 8 km de Besançon (coordonnées Lambert : 875-262,75).

A la base, des calcaires blanchâtres, veinés de jaune et de rose, affleurent sur 50 cm d'épaisseur. En plaque mince ils montrent parmi une grande abondance de *Pithonella ovalis* Kaufmann et « *Lagena* » *sphærica* Kaufmann, des *Globotruncana linnei* (d'Orbigny) et quelques mauvaises sections de *Globotruncana helvetica* Bolli.

Sur ces calcaires, repose un niveau blanchâtre comme eux, mais beaucoup plus tendre et plus marneux. En lavage, ce niveau a livré une abondante microfaune (Foraminifères et Ostracodes) (détermination J. Sigal et N. Grékoff) associée à des débris de *Microcodium* : *Globotruncana helvetica* Bolli, *Gl. linnei* (d'Orbigny), *Gl.* gr. *lapparenti* Brotzen, *Gl. sigali* Reichel, *Gl.* gr. *stephani* Gandolfi, *Arenobulimina preslii* (Reuss), *Ar.* sp., *Pernerina jackeli* Franck, *Marssonella oxycona* Reuss, *Valvulina* sp., *Cristellaria* sp., *Bairdia* sp., *Cythereis* (?).

Il est important de noter ici que la surface supérieure des calcaires crayeux, ainsi que leurs fissures, sont tapissées de *Microcodium.*

Cette association caractérise le Turonien, tout au plus le Coniacien. Mais la présence de *Microcodium* associé à cette microfaune, pose un problème important : ou bien l'association à *Globotruncana* est remaniée ou bien les *Microcodium* sont crétacés, plus précisément turoniens.

En faveur de la deuxième hypothèse, milite le fait que la microfaune est très homogène et ne présente pas de traces nettes de remaniement. De plus, des *Microcodium* ont déjà été signalés dans des faciès « pélagiques » à Rosalines ([1]), ([2]).

En faveur de la première hypothèse, il faut rappeler qu'à Pontailler-sur-Saône ([3]) les *Microcodium* sont associés, dans un calcaire marneux très comparable à celui d'Auxon-Dessus, à une microfaune hétérogène (*Globotruncana* du Sénonien et *Chara* du Tertiaire). Cette association a été retrouvée dans plusieurs sondages de la Bresse ([4]) (Argilly, Montcoye 2).

De même à Lains (Jura) ([5]), *Microcodium* et microfaune sénonienne se retrouvent dans les argiles en poches dans la craie.

Notons ici que dans la région de Grandvelle-Vellaclaire (Haute-Saône) des conglomérats à *Microcodium* et éléments de Crétacé supérieur reposent sur les calcaires compacts du Jurassique supérieur. Ces mêmes formations à *Microcodium* ont été retrouvées, dans le sondage de Montcoye 2, directement sur le Crétacé inférieur. Grandvelle-Vellaclaire serait un autre jalon de l'axe éocène Sennecey-La Serre trouvé à Montcoye 2 par P. Allard... ([6]). L'affleurement d'Auxon-Dessus se situerait donc sur le bord méridional de cet axe et serait ici aussi « un faciès de talus ».

Mais le point certainement le plus intéressant est la découverte d'une microfaune du Turonien. En effet, si le Turonien est bien caractérisé en Côte d'Or ([7]) par *Globotruncana lapparenti* Brotzen, *Præglobotruncana renzi* (Thalmann), *P. stephani* (Gandolfi), s'il a été pressenti dans la Bresse ([4]), dans le Jura il n'était reconnu avec certitude qu'à Narlay ([8]) grâce à la présence de *Globotruncana helvetica* Bolli et *Gl. stephani* var. *iturbinata* Reichel. La découverte dans la vallée de l'Ognon d'une microfaune d'âge turonien, même légèrement remaniée sur place comme le laisserait supposer la présence de *Microcodium*, est un fait nouveau dont toute interprétation paléogéographique du Jura au Crétacé supérieur devra tenir compte.

(*) Séance du 4 décembre 1961.
([1]) R. TRUILLET, *Thèse*, Paris, 1960.
([2]) M. DURAND DELGA et J. MAGNE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 302-307.
([3]) S. FRANÇOIS et J. SIGAL, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, (6), 10, 1957, p. 168-171.
([4]) A. LEFAVRAIS-RAYMOND, *C. R.* 84e *Congrès Soc. Sav.*, Dijon, 1959, p. 425-437.
([5]) S. GUILLAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, 1959, p. 862-866.
([6]) P. ALLARD et al., *C. R. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, 1959, p. 150-151.
([7]) M. MALAPRIS et P. RAT, *Rev. Micropal.*, 1961, 2, p. 85-98 et bibliographie.
([8]) S. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4392.

(*Laboratoire de Géographie Physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie des séries triasique et jurassique du Sahara tunisien entre la latitude de Foum-Tatahouine et celle de Médenine.* Note de M. **Georges Busson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La carte géologique de la Djeffara tunisienne doit être modifiée. La principale discordance actuellement admise dans la zone centrale est, en réalité, un passage de faciès; plus au Nord, la discordance qui existe effectivement, n'est, ni d'âge liasique, ni bathonienne, c'est une discordance intratriasique.

J'aborderai le problème par la description de deux coupes, respectivement situées dans la zone centrale et dans la zone septentrionale ([1]).

La coupe de Ksour-Djelidat-Kirchaou, coupe-type de la zone centrale. — De bas en haut :

A. Au Nord-Est du djebel Rehach, 50 m de grès supportent en concordance une dizaine de mètres de dolomies qui ont fourni à A. F. de Lapparent une faune du *Trias moyen* ([2]).

B. Une quinzaine de mètres de grès, puis 70 m de dolomies constituent le djebel Rehach; cette formation se poursuit jusqu'à Azizia (Libye). En Tunisie cette masse carbonatée a été classiquement attribuée au Muschelkalk. Mais les travaux des géologues italiens, Mme Rossi-Ronchetti en dernier lieu ([3]), ont établi qu'il s'agit de *Trias supérieur*.

C. 6 à 700 m d'un ensemble surtout gypseux, et dénué de fossiles caractéristiques, reposent en concordance probable sur ces dolomies. Ce sont les *gypses de la Mestaoua*. Les beaux travaux des géologues pétroliers de la S.E.R.E.P.T. ont permis d'identifier, dans une barre carbonatée située au tiers inférieur de cette masse gypseuse, l'« *horizon-B* », horizon-repère des forages sahariens et *base conventionnelle du Lias*.

D. 50 m de calcaires dolomitiques couronnent ces gypses et constituent en particulier le sommet de la falaise de Krachoua. Pervinquière les avait attribués dubitativement au Lias sur la foi de « deux *Acrosalenia* à caractères archaïques » ([4]). Cette attribution a été reprise dans tous les travaux postérieurs, dont la carte au 500 000e de 1952. Elle a été mise en doute à diverses reprises, mais sans argument paléontologique suffisant. Les Oursins (*Botriopneustes* cf. *galhauseni*) ([5]) que j'ai trouvés dans ces couches à Guelb Hamda prouvent l'âge bathonien de cette formation. Ce qui rend nécessaire l'attribution au Lias et au Bajocien des gypses sous-jacents.

La série sus-jacente comprend l'ensemble du Dogger et du Malm et fera l'objet d'une étude ultérieure.

Coupe du djebel Zebassa, coupe-type de la zone septentrionale. — De bas en haut :

a. Grès brun-rouge habituellement attribués au *Trias inférieur*.

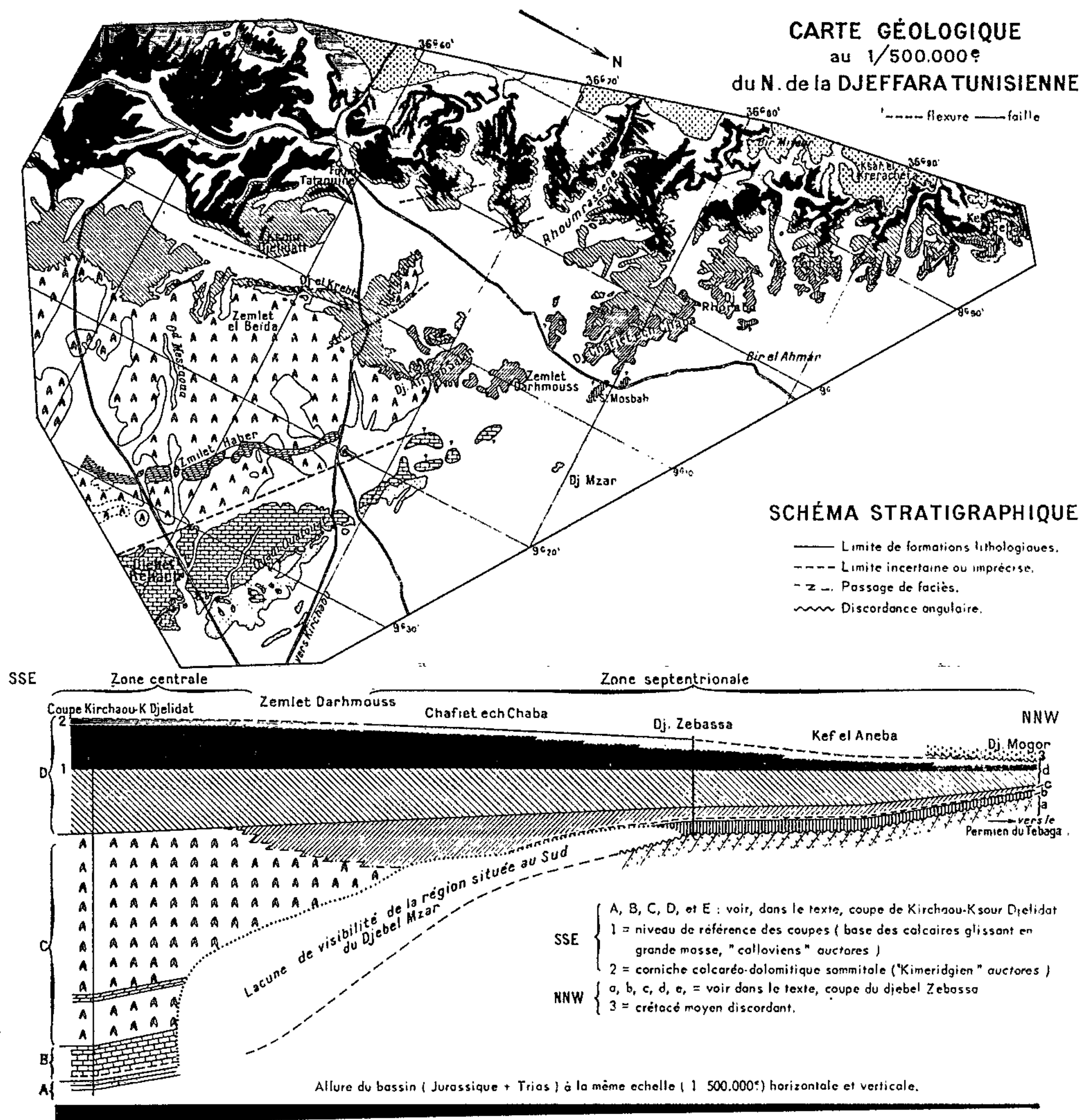
b. 40 m de calcaires dolomitiques jaunes en plaquettes reposent *en discordance* sur ces grès.

c. Au-dessus reposent, en concordance, 13 m d'argiles rouges à gypse, puis 30 m de dolomie cristalline constituant le plus souvent une masse informe.

d. Au-dessus apparaissent des bancs dolomitiques bien lités, puis enfin l'ensemble du Dogger et du Malm.

Entre ces deux zones, centrale et septentrionale, à Zemlet-Darhmouss et Chafiet-ech-Chaba, des affleurements de dolomies relaient vers le Nord-Est les affleurements des gypses de la Mestaoua. Mes prédécesseurs ([6]) ont vu dans ces dolomies l'équivalent des calcaires de Krachoua (d'âge liasique pour eux, je le rappelle), en couverture transgressive et discordante sur les gypses, voire même sur le « Muschelkalk ». Or, en fait : 1° jamais personne n'a effectivement vu de discordance angulaire entre ces couches; 2° dans les dépressions topographiques de la zone couverte

par les dolomies, on n'aperçoit jamais les gypses; ce qui devrait être le cas si les dolomies en étaient bien la couverture transgressive; 3° au Nord de la route Tatahouine-Kirchaou, j'ai constaté un enrichissement très rapide de la série gypseuse en carbonate : c'est pour moi l'annonce du *passage de faciès des gypses de la Mestaoua* (*p.p* ou intégralement) *aux*



dolomies de Chafiet-ech-Chaba; 4° enfin j'ai suivi effectivement sur le terrain les calcaires de Krachoua et les ai cartographiés; loin de les voir passer aux dolomies, je les ai retrouvés au-dessus de ces dolomies, de même que plus au Sud ils étaient au-dessus des gypses; argument supplémentaire en faveur d'un passage de faciès.

Vers le Nord, on constate que ces dolomies de Chafiet-ech-Chaba passent à la masse informe de dolomie de djebel Zebassa (*c* de ma coupe). Mais les lacunes de visibilité de la région située au Sud du djebel Mzar laissaient subsister une incertitude : l'ensemble calcaires jaunes-argiles rouges-

dolomie informe » de djebel Zebassa pouvait représenter, soit l'équivalent latéral d'une partie des gypses de la Mestaoua, soit l'équivalent de la totalité des gypses, soit encore l'*équivalent des gypses et des calcaires triasiques* (calcaires du Rebach). Au faciès, je penchais vers la dernière hypothèse. Un certain nombre de fossiles que j'ai trouvés au Kef-el-Aneba, dont des myophories, vers la base des calcaires jaunes discordants, ont été soumis à Mme Rossi-Ronchetti. Celle-ci y a reconnu : *Neoschizodus ovatus* (G.), *N. lævigatus* (Z.), *N.* cf. *orbicularis* (B.), *Toxoconcha* sp. aff. *turris* (S.), *Zygopleura* sp. ind. Elle conclut (*in litteris*) à un *âge triasique*; ce qui confirme pleinement les données du terrain.

Conclusion. — 1° La prétendue discordance du Bathonien sur le Werfénien, indice d'une « phase tectonique très particulière » (7) — la phase matmatienne de plissement — est en réalité une *discordance intratriasique*. Cartographiquement, l'amincissement des séries triasique et jurassique, du Sud-Est vers le Nord-Ouest, prend de ce fait beaucoup plus de régularité.

2° La stratigraphie de la série sus-jacente se trouve profondément modifiée : en effet, entre la discordance et le Wealdien, se trouve compris, non pas seulement le Bathonien et le Malm, mais une série compréhensive constituée de couches triasiques et de tout le Jurassique.

(1) Si les résultats ci-dessous publiés diffèrent radicalement de certaines interprétations auxquelles s'est arrêtée la S.E.R.E.P.T., le concours que m'a apporté cette Société n'en est pas moins considérable : tant par l'aide matérielle qui m'a été fournie, que par les documents géologiques qui m'ont été communiqués et grâce auxquels j'ai pu aborder dans des délais relativement brefs l'étude des points qui m'ont paru obscurs.

(2) A. F. de Lapparent, *C. R. XIXe Cong. géol. int. Alger*, 1952, fasc. XXI, p. 129.

(3) *Riv. ital. Paleont. stratig.*, 66, n° 3, Milano, 1960, p. 273-322.

(4) L. Pervinquière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 2, 1932, p. 155.

(5) Détermination due à M. A. Devries.

(6) M. Solignac et E. Berkaloff, *Feuille Medenine de la carte géologique provisoire au* 1/200 000e, 1933; puis, à ma connaissance tous les auteurs ayant étudié le Sud-tunisien.

(7) G. Mathieu, *Ann. Mines et géol. Tunisie*, n° 4, 1949, p. 32.

(*Géologie appliquée, Faculté des Sciences d'Alger.*)

GÉOLOGIE. — *Comparaison entre les régions de Sangineto-Cetraro (Calabre) et d'Episcopia-San Severino (Lucanie).* Note de M. **Jean-Claude Bousquet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les terrains qu'on rencontre superposés et associés au flysch à quartzites sont les mêmes dans les deux régions. Ceci permet d'envisager une nouvelle hypothèse en ce qui concerne les « Klippes » d'Épiscopia et de San Severino.

A Episcopia et San Severino, Quitzow [1] a montré qu'on avait des « Klippes » de la formation diorito-kinzigitique. Il en faisait des lambeaux de la « nappe cristalline calabraise », formant une « fenêtre » dans la région de Cetraro. La présence de roches de la formation diorito-kinzigitique était alors le seul point commun à ces deux régions. En étudiant de nouveau les terrains qu'on y rencontre, on peut s'apercevoir que l'analogie est beaucoup plus grande et reposer le problème des « Klippes ».

Dans la région de Sangineto et surtout dans la région de Cetraro, Acquappesa et Intavolata, on peut se rendre compte que la série du « diabas-porphyrites » de Quitzow [2] repose le plus souvent sur du flysch à quartzites. L'allochtonie de ce dernier a été récemment démontrée [3], [4], plus au Nord dans le massif calcareo-dolomitique nord-calabrais. Ici le flysch à quartzites se trouve anormalement posé sur la série des schistes pseudo-lustrés [3]. Du fait de laminages locaux du flysch à quartzites, les « diabas-porphyrites » peuvent venir en contact de la série des schistes pseudo-lustrés, mais en aucun cas elles ne leur sont associées, ni ne semblent les traverser.

Aux alentours de Sangineto nous avons montré [5], [6], dans la série des « diabas-porphyrites », la présence de laves en coussins formées soit de porphyrites, soit plus généralement de diabases. Ces coussins sont parfois entourés d'une matrice de calcaires rosâtres. On trouve aussi dans cette série des brèches à éléments diabasiques, avec un ciment qui est soit le même calcaire rosâtre, soit de la calcite. Parfois la série est surmontée par un banc de 1 m de radiolarites.

Nous avons retrouvé tous ces caractères dans les roches appelées « Breksienlaven » (laves bréchiques) par Quitzow [1], au chapitre des roches vertes du flysch de l'Apennin méridional. Ces roches se trouvent au Nord-Est de la Calabre et dans le Sud-Est de la Lucanie. Parfois l'essentiel des affleurements (comme au Monte Pietrasasso, 3,2 km au Nord-Ouest de Terranova di Pollino) est constitué par ces laves bréchiques qui correspondent aux brèches à éléments diabasiques de la région de Sangineto-

Cetraro. Mais ces roches peuvent être tout aussi bien associées à des laves en coussins (Timpa delle Murge, 4 km à l'Ouest de Terranova di Pollino), qui en d'autres endroits forment à leur tour uniquement les affleurements (Piano delle Mandria à 4 km au Nord-Ouest de S. Lorenzo Bellizi, et affleurement à 1,5 km à l'Est de Mezzana et à 6,5 km au Sud-Est de San-Severino). En deux points (Manca di Sotto, 3 km à l'Est d'Episcopia et à Demiano, 2 km à l'Est de Civita), la fracturation de la roche ne permet pas de reconnaître le débit.

Bien que pour l'essentiel on ait affaire à des diabases, on trouve localement des porphyrites. Les coussins, généralement jointifs, sont parfois entourés d'une matrice de calcaire rosâtre. Les laves bréchiques peuvent présenter un ciment calciteux et même calcaire entre leurs éléments. De plus, à Pietrasasso et à Timpa delle Murge, des radiolarites peu épaisses surmontent l'ensemble. Le flysch qui supporte ces roches est du flysch à quartzites, à l'exception du petit affleurement à l'Est de Mezzana, où les laves en coussins se trouvent sur du flysch phyllonitique noir ([7]), placé sous le flysch à quartzites.

A la présence du même flysch et des mêmes roches vertes dans la région de Sangineto-Cetraro et dans celle d'Episcopia-San Severino, on peut aussi ajouter pour poursuivre l'analogie les faits suivants :

— Les calcaires en petits bancs [à niveaux microbréchiques dans lesquels nous avons trouvé ([5]) des fragments remaniés de calcaire tithonique] ,qui surmontent les « diabas-porphyrites » dans la région de Sangineto-Cetraro, ont sans doute leur équivalent dans certains calcaires à microbrèches, associés au flysch dans la région de San Severino. En ce qui concerne les serpentines, très développées dans cette dernière région, il en existe aussi près de Sangineto, pincées dans des contacts locaux entre les calcaires en petits bancs et le flysch à quartzites.

Ainsi nous voyons que la comparaison des différents terrains des deux régions peut être faite point par point. Mais une même interprétation tectonique des Klippes de la formation diorito-kinzigitique n'est pas satisfaisante. A Cetraro, elles ont été interprétées récemment ([3]) comme une série d'écailles. A Episcopia et à San Severino, le flysch qui supporte les Klippes repose sur un substratum autochtone assez généralement formé de calcaires crétacés à Rudistes. La solution d'un écaillage sur place, après l'arrivée du flysch, et au travers de toute la série calcaréo-dolomitique autochtone s'y révèle impossible. Dès lors, l'explication la plus satisfaisante à l'heure actuelle est la suivante : on peut considérer que l'écaillage de la formation diorito-kinzigitique s'est produit lors de la phase paroxysmale oligo-miocène dans les zones à croûte mince ([3]), où en même temps les sédiments furent expulsés. Certaines de ces écailles ont pu alors être entraînées avec le flysch et lorsque celui-ci a glissé sur l'autochtone calabrais, elles ont suivi, emballées dans le flysch. Ainsi s'expliquerait,

dans le cadre des synthèses géodynamiques récentes, de A. Caire, L. Glangeaud et C. Grandjacquet ([3]) sur la Calabre et la Sicile, la position actuelle des Klippes de la formation diorito-kinzigitique d'Espicopia et San Severino.

([1]) H. W. Quitzow, *Abh. Ges. Wiss. Göttingen*, Kl. IV, n° 9, 1935, p. 83-118.
([2]) H. W. Quitzow, *ibid.*, Kl. III, n° 13, 1935, p. 63-179.
([3]) A. Caire, L. Glangeaud et C. L. Granjacquet, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, n° 7, 1960, p. 915-938.
([4]) C. Granjacquet, *ibid.*, 8 mai 1961.
([5]) J. C. Bousquet, *ibid.*, 5 juin 1961.
([6]) J. C. Bousquet, L. Glangeaud et B. Labesse, *Bull. Soc. Géol. Ital.*, 23 septembre 1961.
([7]) V. Cottechia, *ibid.*, 77, f. 3, 1958, p. 205-243.

(*Laboratoire de Géologie générale de la Sorbonne.*)

HYDROGÉOLOGIE. — *Calculs de l'évapotranspiration par la méthode de Thornthwaite et par celle des chlorures. Concordance des résultats.* Note (*) de M. **Marc Schoeller**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les observations faites en trois points déterminés de la région des Landes précisent la concordance des résultats obtenus par la méthode des chlorures et par celle de Thornthwaite.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons dit comment nous avons calculé l'évapotranspiration en utilisant les teneurs moyennes en chlore de l'eau de pluie et de l'eau de la nappe des « Sable des Landes ». Les résultats obtenus à l'aide de moyennes concordent avec les données de la carte générale de l'évapotranspiration dressée par Arlery, Garnier et Langlois à l'aide de la méthode de Thornthwaite ([2]).

Cependant, il nous a paru intéressant de comparer avec plus de précision les résultats obtenus à l'aide de la méthode des chlorures avec ceux que donne la méthode de Thornthwaite; pour cela nous avons choisi trois endroits bien localisés où l'une et l'autre de ces méthodes pouvaient être rigoureusement appliquées : Bordeaux-Mérignac, Arcachon, Mont de Marsan.

Les relevés pluviométriques, les moyennes mensuelles et annuelles de la température nous ont permis de calculer les indices mensuels, puis l'indice thermique de Thornthwaite. Nous avons obtenu ainsi l'évapotranspiration réelle et l'infiltration.

Autour de chacune de ces stations, nous avions un nombre suffisant de puits où nous avions dosé le chlore Cl_n. Nous avions aussi dosé le chlore de la pluie Cl_p pendant une année, ce qui nous a permis d'avoir le coefficient d'alimentation de la nappe $A = Cl_p/Cl_n$.

Les données sont résumées dans le tableau suivant :

	Bordeaux.	Arcachon.	Mont-de-Marsan.
Méthode de Thornthwaite.			
Pluviométrie	833 mm	874 mm	930 mm
Infiltration	244 »	255 »	282 »
Évapotranspiration potentielle	725 »	753 »	747 »
» réelle	589 »	619 »	648 »
Méthode du chlore.			
Chlore des puits	19,9 mg/l	41,4 mg/l	12,5 mg/l
» de la pluie	6 »	12 »	4,1 »
Coefficient d'alimentation	1/3,31	1/3,45	1/3,28
Infiltration	231 mm	253 mm	283 mm
Évapotranspiration	582 »	621 »	647 »

Comme ces tableaux le montrent, les évapotranspirations calculées à

l'aide de ces deux méthodes sont à peu de chose près les mêmes. La méthode des chlorures est donc aussi valable que celle de Thornthwaite. Elle a, en plus, les avantages que nous avons déjà signalés.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1598.

(2) R. ARLERY, M. GARNIER et R. LANGLOIS, *La Météorologie*, octobre-décembre 1954, p. 345-367.

(*Centre d'Hydrogéologie-Géochimie de Talence, Gironde.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Premières données sur la composition chimique de certains reliquats magmatiques.* Note (*) de M. **Jean-Paul Carron**, présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse des reliquats magmatiques de certains phénocristaux de quartz a montré que, dans le cas étudié, le magma rhyolitique avait la composition d'un verre naturel fortement hydraté.

Les cristaux des roches volcaniques ont souvent englobé, dans leurs lacunes de cristallisation [1], des témoins du magma dans lequel ils se sont développés : on donne à ces inclusions le nom de *reliquats magmatiques.* On a pu montrer que le matériel ainsi conservé avait les propriétés physiques d'un verre naturel, mais on ne possédait encore aucune donnée précise sur sa composition chimique.

Nous avons étudié les reliquats magmatiques des quartz rhyolitiques qu'on trouve en assez grande abondance dans les argiles rouges de la Guadeloupe [2]. Ces inclusions ont une forme dihexaédrique, une taille maximale de 100 μ, et représentent en volume quelques centièmes du volume du quartz. On ne peut toutefois déterminer cette proportion avec assez de précision pour utiliser les résultats d'une analyse globale. D'autre part, il semble techniquement impossible d'extraire ces reliquats en quantité suffisante pour pouvoir réaliser une analyse classique. Ces difficultés peuvent être surmontées par l'emploi d'une microsonde électronique — ou *sonde Castaing* —, qui permet de réaliser des analyses quantitatives locales, portant sur des volumes de l'ordre du micron cube. Nous avons utilisé, dans le cadre du programme d'études du Centre National de la Recherche Scientifique, l'appareil de ce type qui fonctionne au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (B. R. G. M.). Il faut, au préalable, inclure les quartz isolés dans une résine synthétique, et user le tout jusqu'à faire affleurer les inclusions. L'analyse de ces dernières nous a donné les teneurs suivantes, pour une masse qui est par définition égale à 100 :

SiO_2	75 ± 1
Al_2O_3	$11,5 \pm 0,5$
TOTAL	$86,5 \pm 1,5$

Le complément non dosé de $13,5 \pm 1,5$ correspond au potassium (identifié mais non dosable) et aux éléments plus légers que le magnésium (que la sonde ne permet pas d'identifier).

On peut lever cette indétermination en réalisant une analyse globale des quartz et de leurs inclusions. La pureté du quartz matriciel ayant été

vérifiée, et en particulier l'absence d'inclusions aqueuses, les éléments autres que le silicium ne peuvent provenir que des reliquats magmatiques. Nous avons isolé quelquelque 10 g de quartz, dans lesquels les laboratoires du B. R. G. M. ont pu doser, par des méthodes très délicates, les éléments suivants :

Al	$1000.10^{-6} \pm 100$
Na	450 » $\pm$ 50
K	330 » $\pm$ 30
H_2O	1400 » $\pm$ 150

En utilisant l'aluminium comme paramètre de référence, on peut alors compléter l'analyse précédente par les pourcentages d'oxydes suivants :

Na_2O	$3,5 \pm 0,7$
K_2O	$2,5 \pm 0,5$
H_2O	$8,5 \pm 1,8$
TOTAL	$14,5 \pm 3$

La quantité ainsi identifiée vient combler le déficit initial de 13,5 $\pm$ 1,5 avec une précision qu'on doit considérer comme excellente, vu les difficultés techniques rencontrées. En définitive, la composition chimique des reliquats magmatiques étudiés est la suivante :

SiO_2	75 ± 1
Al_2O_3	$11,5 \pm 0,5$
Na_2O	$3,5 \pm 0,7$
K_2O	$2,5 \pm 0,5$
H_2O	$8,5 \pm 1,8$
TOTAL	$101 \pm 4,5$

Le commentaire géologique de ces données fait ressortir deux faits essentiels :

— *Le magma rhyolitique* considéré a bien, comme tous les verres naturels stables, une composition anhydre intermédiaire entre celle d'un verre de silice et celle d'un feldspath fondu (3).

— Il s'en distingue par une teneur notable en eau, dont l'origne magmatique est ici indéniable. On doit remarquer que cette eau était présente sous le vide poussé de la sonde, car sa masse est entièrement nécessaire pour compléter l'analyse obtenue par ce procédé. Il s'agit donc certainement d'une eau de constitution, étroitement liée aux tétraèdes SiO_4. Des études sur des matériaux variés permettront peut-être de relier cette teneur en eau à la viscosité des magmas. D'autre part, il est permis de penser que la cristallisation de tels magmas — qui donne naissance essentiellement à des

minéraux non hydroxylés — puisse amener la *libération* de cette eau, et la *mobilisation* des substances solubles, ce qui rejoint les problèmes les plus fondamentaux de la pétrogenèse et de la métallogénie ([4]).

(*) Séance du 4 décembre 1961.

([1]) G. DEICHA, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides, signification dans la genèse des gîtes minéraux et des roches*, Masson et Cie, Paris, 1955.

([2]) L. BARRABE, P. COLLOMB et G. DEICHA, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 82, 1959, p. 163-165.

([3]) H. SAUCIER, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 65, 1952, p. 1-246.

([4]) J.-P. CARRON, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 183-189.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure et Laboratoire du Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Contribution a l'étude du gisement de fer sédimentaire de Gara-Djebilet (Sahara Occidental).* Note de MM. **Henri Vincienne** et **Pierre Salesse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le cadre géographique et géologique du gîte de Gara-Djebilet a été esquissé dans une Note antérieure (1). Il nous suffira de rappeler que la couche utile est constituée par une dizaine de mètres de minerai magnétique oolithique, et que l'absence, dans son voisinage, de tout indice de métamorphisme, comme de toute coulée volcanique interstratifiée, ne permet pas d'envisager, pour ce minerai, une origine qui ne soit pas purement sédimentaire (2).

L'étude microscopique du minerai, en lumière réfléchie et en lumière transmise, nous a conduits à distinguer plusieurs étapes dans son élaboration.

1. Les oolithes se sont formées dans une première phase, en milieu légèrement réducteur : ce sont des oolithes de *chlorite*, avec ou sans *magnétite*, concrétionnées généralement autour d'un noyau de chlorite plus largement cristallisée et de composition différente. La magnétite, sans doute très finement dispersée à l'origine ou constituant des microsphérules creuses, s'est cristallisée très tôt, en petits édifices cubiques, plus ou moins soudés et jointifs, disposés en alignements concentriques au sein de l'enveloppe de chlorite.

2. Ces oolithes, qui portent les traces de remaniements mécaniques, ont subi ensuite un transport jusqu'au lieu de leur dépôt. Ce transport s'est fait en milieu nettement oxydant, comme l'indique un développement d'*hématite rouge*, autour ou au sein des oolithes, aux dépens des chlorites qui ont été plus ou moins altérées. Cette hématite se présente sous deux formes, soit en fines cristallisations lamellaires, soit en amas cryptocristallin ou terreux.

3. Puis, dans une troisième phase, qui termine la sédimentogénèse proprement dite, les oolithes se sont déposées en un milieu qui, d'abord oxydant ou indifférent, devint rapidement plus ou moins réducteur. En même temps, se déposa, dans les espaces interoolithiques, un ciment, parfois d'hématite rouge, plus souvent de chlorite à magnétite. Le minerai résultant, généralement lité, est rougeâtre ou noir suivant sa teneur en hématite rouge.

4. Immédiatement après ce dépôt, se sont localement fait sentir des conditions fortement réductrices qui ont déterminé la diagénèse des sédiments avec formation successive d'*apatite*, de *sidérose*, et de *marcasite* ou de *pyrite*. La sidérose, en bancs de quelques centimètres d'épaisseur,

ou en mouches de quelques millimètres de diamètre dispersées dans toute la masse du minerai, envahit le ciment et les oolithes, remplaçant plus ou moins complètement les constituants antérieurs du minerai; dans les oolithes, ce remplacement se fit suivant un mode centripète. L'apatite, en fins prismes caractérisés, est étroitement liée à la sidérose, qu'elle semble précéder de peu; on la rencontre, de façon constante, aussi bien dans les petits bancs que dans les mouches précédemment décrites. La pyrite et la marcasite forment souvent de petites masses irrégulières dans la sidérose; elles sont relativement fréquentes, bien qu'en faible quantité. Beaucoup plus rarement, ont été observées quelques lamelles de *graphite*.

L'étroite corrélation entre l'apatite, la sidérose et le sulfure de fer suggère une origine organique des quatre éléments : phosphore, carbone, calcium et soufre.

La distribution du phosphate de chaux et du carbonate de fer a été réglée par les hasards de la répartition de la matière organique au sein des sédiments, tantôt en mouches constituant des *micromilieux réducteurs*, tantôt en petits bancs, quand les apports de matière organique ont été plus importants.

5. A ces phénomènes diagénétiques, il convient d'ajouter une dernière phase, beaucoup plus récente, d'altération continentale, oxydante, qui a provoqué la transformation de la magnétite en *maghémite* (subsidiairement en oligiste par martitisation), ainsi que l'altération de la sidérose.

Il faut noter que deux minéraux, fréquents dans la plupart des minerais oolithiques, sont absents du minerai magnétique *primaire* de Gara-Djebilet. D'une part la calcite n'y a pas été observée. Tout le calcium est combiné au phosphore sous forme d'apatite. Bien plus, les analyses chimiques ont montré qu'il est insuffisant pour saturer la totalité du phosphore (0,8 % environ de phosphore). Une partie de ce dernier doit donc exister sous une forme minéralogique qui n'a pas été identifiée.

D'autre part, les éléments détritiques, autres que les oolithes elles-mêmes, sont exceptionnels dans le minerai : si l'on peut rencontrer quelques grains de *zircon* dans les noyaux oolithiques, on n'y observe jamais de grains de quartz. Au contraire, les formations de bordure du bassin sont localement l'objet d'importantes concentrations de silice : on y trouve notamment des *pseudogrès* à ciment chloriteux et à éléments, anguleux et très fins, de quartz qui remplacent des micas et des chlorites. L'existence de ces faux grès pourrait résulter d'un curieux échange de silice entre la partie centrale du bassin, dont la silice libre est absente, et la bordure de celui-ci. Le *rutile*, quand il existe, soit dans les noyaux oolitiques, soit dans le ciment chloriteux, apparaît nettement comme un minéral de néoformation lié aux chlorites. Ici, comme ailleurs ([3]), il évoque le rôle, très probable, joué par les argiles — et les phyllites en général — comme agents

de fixation et de concentration du titane, comme du fer, grâce à leurs propriétés adsorbantes à l'égard de beaucoup de cations, ainsi qu'aux échanges et restitutions qu'elles font de ces éléments, quand leur état d'équilibre avec le milieu vient à être rompu.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1719.

(2) Ajoutons que, lorsqu'il n'a pas été enlevé par l'érosion, le minerai du toit apparaît, sur 2 ou 3 m d'épaisseur, perforé de « tubulures » verticales, plus ou moins régulières et cylindriques, de 1 ou 2 cm de diamètre. Des tubulures analogues existent souvent aussi dans le minerai du mur, ainsi qu'en d'autres formations oolithiques trop pauvres pour constituer des minerais proprement dits. Ces tubulures sont imputables à des organismes fouisseurs, vivant à des époques où la surface du minerai encore peu consolidé était, comme plage ou haut-fond, sous une épaisseur d'eau très faible.

(3) H. VINCIENNE et G. COURTY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2729.

(*École Nationale Supérieure des Mines de Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'application de la Cybernétique aux théories de l'évolution.* Note (*) de M. **René Lavocat**, présentée par M. Jean Piveteau.

Une analyse cybernétique de l'évolution conduit à admettre que les informations reçues par le vivant jouent un rôle fondamental dans l'élaboration des mutations nouvelles et constructives grâce auxquelles se fait le progrès de l'évolution.

La théorie synthétique de l'évolution, qui estime trouver une explication totale de celle-ci dans le jeu de la sélection naturelle s'exerçant sur des mutations qui naissent strictement au hasard, présente l'avantage de recourir à des phénomènes purement biologiques et dont la réalité est reconnue. Il paraît pourtant difficile à beaucoup d'admettre que le hasard pur, même soumis à sélection dans ses effets, suffise à expliquer la construction de réalités aussi complexes que l'est, par exemple, un œil. D'autre part, il est inadmissible que l'organisme connaisse d'avance le but dernier à réaliser et se conforme consciemment à un plan préétabli. Mais, d'un autre côté, le langage des Néodarwiniens eux-mêmes comporte à tout instant le mot « adaptation ».

Une analyse cybernétique de ces divers éléments du problème nous conduit à conclure que l'adaptation exige l'intervention de phénomènes de rétroaction, grâce auxquels le vivant corrige son programme en fonction des résultats obtenus. Ceci est vrai pour chaque individu qui corrige ou au moins prolonge le programme général, imposé par le génôme, par un programme particulier : pour ce faire, il utilise l'ensemble des informations fournies par les sens, suivant des processus que les théories de l'information et les connaissances anatomiques et physiologiques nous permettent d'analyser de plus en plus clairement, en termes purement biologiques.

L'évolution peut consister partiellement en un certain nombre de variations sur un thème commun que des variations aléatoires du génôme telles que nous les montrent les expériences sur les mutations suffisent peut-être à expliquer. Mais le mouvement général de l'évolution conduisant des êtres les plus simples aux Mammifères implique nécessairement que le programme a reçu des compléments successifs. Or, les théories de l'information nous montrent qu'il n'est pas possible de compléter un programme sinon en utilisant des informations reçues de l'extérieur. Ceci implique que les mutations vraiment constructives et qui font progresser l'évolution ne peuvent se produire strictement au hasard comme le veut la théorie synthétique, mais qu'elles sont, à tout le moins, sollicitées par les informations reçues de l'extérieur. Pour se conformer au schéma général de la Cybernétique on est amené à élaborer le schéma suivant : à partir des informations reçues du milieu extérieur, chaque individu élabore un programme individuel qui complète son programme spécifique — ce programme individuel

est stocké dans le système nerveux ou dans d'autres systèmes de mémoire existant (notamment dans les plantes, dépourvues de système nerveux) — ce programme constitue lui-même une source d'informations pour le génôme qui peut modifier son propre programme (c'est-à-dire modifier ou compléter son assemblage de gènes) en fonction de ce programme individuel qui l'informe. Cette modification génétique n'est pas nécessairement une copie pure et simple du programme individuel (1), et de plus les divers individus d'une population peuvent fournir un éventail de réponses variées à une même sollicitation du milieu — c'est parmi ces réponses, *déjà orientées*, que la sélection naturelle choisira la meilleure. Ceci correspond bien à l'ensemble des tâtonnements successifs par lequel tout système à rétroaction corrige et complète lui-même sa réponse. La théorie qui vient d'être exposée, et qui sera plus largement développée ailleurs (2), implique naturellement qu'on renonce à l'indépendance totale du germen par rapport au soma. Une telle indépendance est à peu près impensable en Cybernétique (3). Mais, par ailleurs, cette théorie n'exige aucune « prévision » du but et ne recourt à aucune autre explication qu'un ensemble de mécanismes biologiques scientifiquement contrôlables. Ce qui est la condition fondamentale à exiger pour toute théorie scientifique de l'évolution. Il semble qu'il serait souhaitable actuellement d'orienter les expériences vers la vérification du couplage possible système nerveux-génôme.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) On ne peut donc pas parler purement et simplement d'une hérédité des caractères acquis.

(2) R. Lavocat, *Évolution et Information*, à paraître dans *Revue générale des Sciences*.

(3) *Voir* A. Ducrocq, *Logique générale des systèmes et des effets*.

PALÉONTOLOGIE. — *Existence d'Ophiures dans le Rhétien de Lorraine.*
Note de M. **Raymond Laugier**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'auteur annonce la découverte d'Ophiuroïdes dans les pélites du Rhétien de Lelling (Moselle). Cette sous-classe [11] n'était pas représentée jusqu'à présent parmi la faune fossile du bassin de Paris.

La découverte des Stelleroïdes en 1824 dans le bassin de Paris, revient à de Bonnard [2] qui observa pour la première fois « de l'autre côté du ruisseau de Beauregard, sur le plateau où est situé le hameau de Les Davrées... quantité de reliefs de forme variée et bizarre qui paraissent être des vestiges de corps organisés. Plusieurs offrent des étoiles à cinq rayons bien reconnaissables pour des Asteries. » Elles accompagnent une faune rhétienne comprenant : *Pecten valoniensis* Defr.; *Myophoria inflata* Emm.; *Ostrea marcignyana* Mart.; *Lima præcursor* Quens.; *Lima bochardi* Mart. et d'autres coquilles restées indéterminées. En 1862, Collenot [3] donne le compte rendu d'une excursion au cours de laquelle Terquem trouva de nombreuses Asteries dans les carrières de Marcigny-sous-Thil, dans la zone à *Avicula contorta*. La même année Collenot étendra ses observations à Semur et Montigny-sur-Armançon, tandis que Terquem recueille d'autres Asteries à Chalindrey en Haute-Marne. Benecke enfin, trouve en 1877 [1] un fragment indéterminable d'une grande Asterie à Scheuerhof près de Remich au Grand Duché de Luxembourg. Vers 1952, dans une carrière ouverte sur les bords du Serein à l'Est de Marcigny-sous-Thil, Cl. Bordet a recueilli de belles empreintes d'Asteries appartenant à deux espèces différentes sur un grès très fin probablement (?) rhétien. Cette découverte restée inédite est citée par R. Mouterde [10].

En résumé, des formes ont été entrevues au Rhétien, mais ni décrites, ni figurées. Les Ophiuroïdes n'ont jamais été cités.

L'étude des carrières de Lelling [12] (Moselle) dont nous rappelons [6] brièvement la coupe, apporte des informations inédites :

7. 0,30 m terre végétale ravinée;
6. 0,30 à 1,00 m suivant les points pélites noires altérées;
5. 1,30 m grès friable à *Avicula contorta* Port.;
4. 3,65 m pélites noires, plaquettes de grès intercalaires; Ophiuroïdes;
3. 2,40 m grès friable;
2. 0,85 m pélites noires fossilifères *Avicula contorta* Port. *Estheria sp.* Nombreuses empreintes de lamellibranches, Ophiuroïdes;
1. 5,50 m massif de grès monolithique à *Avicula contorta* Port.

La coupe du Rhétien n'est pas tout à fait complète dans la carrière, mais peu s'en faut et l'on doit d'abord remarquer que les grès n'entrent que pour 60 % seulement de la puissance de l'étage. Ailleurs en Lorraine,

les argiles noires sont réduites à de simples intercalations centimétriques entre les bancs de grès.

Toute la coupe est paléontologiquement bien datée avec *Avicula contorta* Port. qui a été reconnue dans les deux faciès à tous les niveaux. Dans les travaux des auteurs anciens ([3]) l'emploi de l'expression *zone*

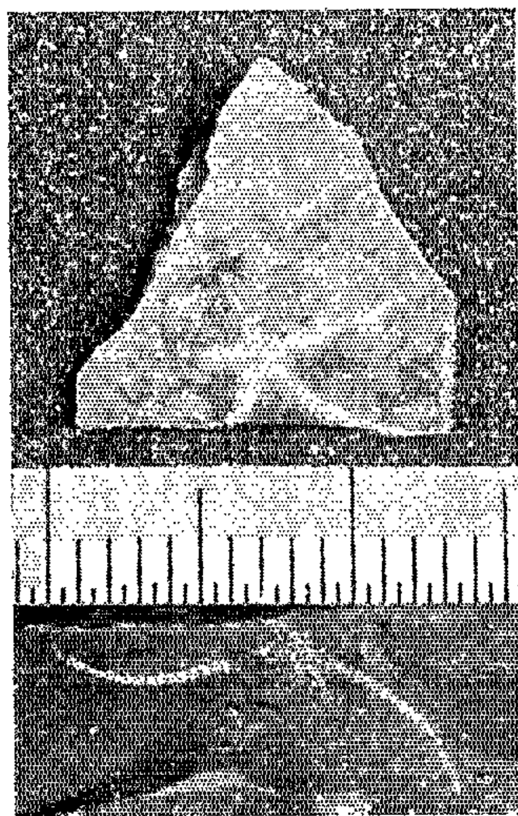


Fig. 1. — Empreintes d'Ophiuroïdes (G × 2,5).

à Avicula contorta n'impliquait nullement que ce fossile ait été effectivement identifié dans les carrières visitées. Tout comme le terme de Bone-bed, cette locution était seulement synonyme de Grès rhétien, selon l'usage de l'époque.

Ce sont les couches nos 2 et 4 qui ont livré des Ophiuroïdes. Les débris et les bras isolés sont nombreux, mais les individus entiers restent rares

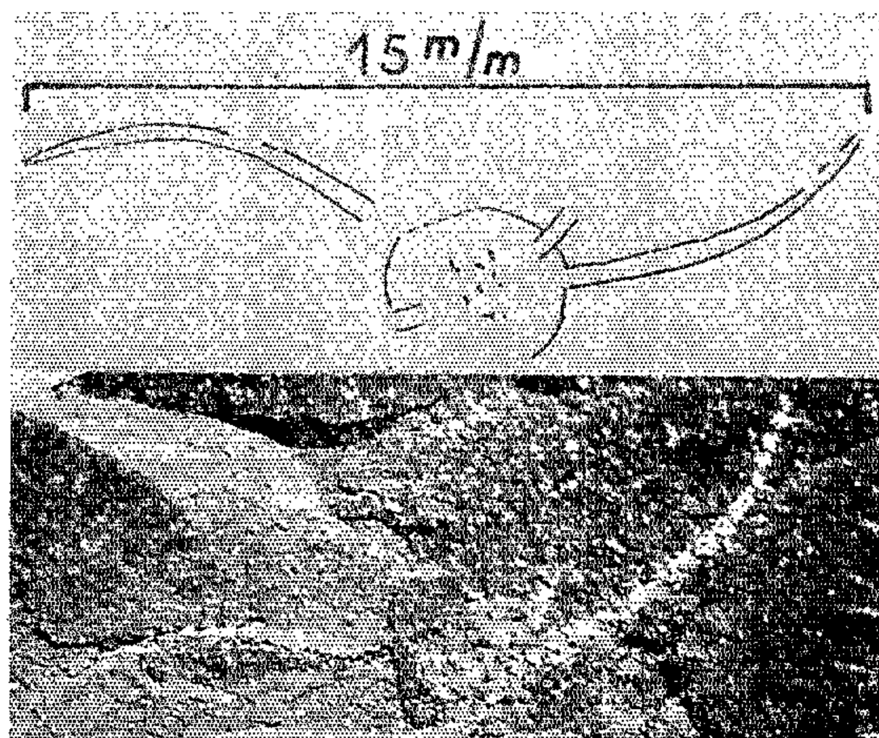


Fig. 2. — Empreinte du disque et des pièces peristomiennes.

et d'une très grande fragilité. Les animaux sont de petite taille : les bras grêles et flexueux ne mesurent que 6 à 7 mm, tandis que le disque ne dépasse pas 2,5 à 3 mm de diamètre. A moins que les bras n'aient été nus, leur ornementation (plaques, crochets, piquants, écailles) n'a laissé aucune trace. Les pièces du squelette péristomien sont écrasées et dérangées de sorte qu'il serait hasardeux de proposer une détermination générique. Par contre, au nombre de 20 pour chaque bras, les « vertèbres » sont si parfaitement conservées à l'état de carbonate de chaux qu'on observe distinctement les espaces intervertébraux et les apophyses sur lesquelles muscles et ligaments venaient s'insérer.

Si ces fossiles doivent prendre place dans la classification, nous proposerons de recourir provisoirement à l'appellation paragénérique *Ophiurites rhæticus* rappelant à la fois l'appartenance zoologique et le niveau stratigraphique jusqu'à ce que de nouvelles découvertes autorisent une détermination spécifique rigoureuse.

Ainsi se trouve comblée une importante lacune dans la connaissance de la faune fossile du Lias inférieur du bassin de Paris, puisque la classe des Ophiuroïdes y était hier encore, inconnue.

(1) E. W. BENECKE, *Ueber die Trias in Elsass-Lothringen und Luxemburg. Abhandlungen zur geologischen Spezialkarte von Elsass-Lothringen*, I, fascicule IV, Strasbourg, 1877, p. 697.

(2) DE BONNARD, *Notice géognostique sur quelques parties de la Bourgogne. Comptes rendus*, séances des 20 septembre et 11 octobre 1824; *cf.* également *Ann. Mines*, 10, 1825.

(3) COLLENOT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 20, 1862, p. 54-57.

(4) A. GOLDFUSS, *Petrefacta germaniæ*, 1re partie, Dusseldorf, 1826-1833, p. 208, tabl. LXIII, *fig.* 1.

(5) H. JOLY, *Études géologiques sur le Jurassique inférieur et moyen de la bordure Nord-Est du bassin de Paris, Thèse*, Nancy, 1908, p. 105.

(6) R. LAUGIER, *Le Lias inférieur et moyen dans le quart Nord-Est du bassin de Paris* (sous presse).

(7) M. LUCIUS, *Publication du service géologique du Grand Duché de Luxembourg*, 10, 1948, p. 109.

(8) J. MARTIN, *Mémoire de l'Académie de Dijon*, 11, 1862.

(9) J. MARTIN, *Zone à* Avicula contorta *ou étage Rhætien, État de la question*, Paris, 1865.

(10) R. MOUTERDE, *Études sur le Lias et le Bajocien des bordures Nord et Nord-Est du Massif Central français. Thèse, Bull. Service Carte Géol. de la France*, 50, n° 232, Paris, 1952, p. 219 (note).

(11) J. PIVETEAU, *Traité de Paléontologie*, III, 1953.

(12) *Carte au* 1/20 000e, n° XXXV-13, Saint-Avold 7-8. Coordonnées Lambert I, Zone Nord, $x = 919,30$, $y = 159,00$.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *La Micropaléontologie fournit des indications nouvelles sur les conditions de dépôt de l'Oligocène des environs de Laval (Mayenne).* Note de Mlle **Marie-Françoise Pierre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de *Terquemella* et de Foraminifères dans les marnes de Thévalles (Mayenne) révèle une influence marine dans la sédimentation sannoisienne du Bas-Maine.

L'Oligocène du Sud de Laval a été décrit en 1921 par G. F. Dollfus [1] qui ajoutait aux observations de Guéranger et de Œhlert, les coupes de quelques gisements et une étude paléontologique. Les sédiments rapportés au Tongrien étaient des marnes et des calcaires qui affleuraient dans le bourg de Thévalles, près de l'Église (4 km au Sud de Laval, route d'Angers) et en quelques points situés plus au Sud (cote 97, excavations de la Croix-Bataille). Les formations fossilifères, renfermant une faune d'eau douce et des oogones de Chara, reposaient sur des sables blancs considérés comme équivalents des grès à Sabalites (Éocène) et elles étaient ravinées par des sables rouges à graviers représentant le Pliocène, ou le Quaternaire récent. La carte géologique au 80000e, feuille de Laval, exprime les conclusions des travaux d'Œhlert et de Dollfus et distingue, au Sud de Laval : les sables et galets pliocènes (p^1), les sables éocènes (e_1) séparés par le niveau oligocène.

Les affleurements oligocènes ne sont plus visibles actuellement. M. Rey a revu récemment [2] la faune de Thévalles dans les collections de l'Institut de Géologie de Rennes et a confirmé son âge Tongrien supérieur (Sannoisien).

Ayant entrepris l'étude sédimentologique des formations sableuses azoïques du Sud de Laval, j'ai été conduite à les comparer aux éléments clastiques (grains de quartz et minéraux lourds) des échantillons fossilifères des collections et ce travail m'a permis les deux observations suivantes :

1° Un des échantillons renferme d'assez nombreux corpuscules sphériques ou plus aplatis, qui ont pu être identifiés aux sporanges de Dasycladacées, tribu des Bornetellés. Leur diamètre est d'environ 300 μ, certains de ces sporanges possèdent des pores petits (28 μ de diamètre), peu nombreux (12 environ), assez espacés (70 μ), d'autres ont des pores plus gros (42 μ) au nombre d'une vingtaine et plus rapprochés les uns des autres. En l'absence d'indication sur l'appareil végétatif (quelques rares et minuscules fragments de tige ont été observés), ces sporanges peuvent être désignés sous le nom de *Terquemella* proposé par Munier-Chalmas [(3), p. 18 et 19] pour les sporanges isolés de Bornetellés. Ils ne peuvent être rapportés à aucune des formes décrites par L. et J. Morellet dans le Lutétien du bassin de Paris (3) et (4), (*pl.* III, *fig.* 7 à 11); ces auteurs ne précisent pas la détermination spécifique et ne donnent pas de représentation des *Terquemella* qu'ils ont reconnues dans le massif armoricain (5).

2° Tous les frottis de parties fines, prélevés sur tous les échantillons renfermant les Mollusques d'eau douce, contiennent quelques Foraminifères de petite taille (40 à 100 μ). La plupart sont des formes à enroulement rotaloïde, toujours mégalosphériques et ne comptant que trois ou quatre loges. Leur détermination est incertaine mais leur présence est significative.

Les sporanges de Dasycladacées et les Foraminifères montrent que le milieu dans lequel se sont développés les Mollusques d'eau douce, les Ostracodes et les Characées, a subi, au moins momentanément, une influence marine; on peut penser à un fond de baie bientôt séparé du large et progressivement dessalé par apport d'eau douce. La réduction des Foraminifères à des formes avortées montre que le milieu n'était guère favorable à leur développement. Cette hypothèse se trouve justifiée par les caractères des sables rapportés à l'Éocène, qui présentent tous les aspects de sédiments transgressifs : augmentation de la proportion des grains émoussés-luisants avec la taille des éléments (60 % des grains de 700 μ sont fortement émoussés), cortège de minéraux lourds riche en Staurotide, Andalousite, Disthène, renfermant également de la Sillimanite, comparable à celui des sédiments marins du Tertiaire du massif armoricain et très différent de l'assemblage reconnu dans les formations primaires de la région (A. Pelhâte, renseignement oral).

Les résultats de l'étude sédimentologique des sables éocènes et les observations micropaléontologiques, qui paraissent surprenants lorsqu'on les envisage séparément, se complètent lorsqu'on les rapproche et permettent de proposer un schéma de l'évolution paléogéographique de la région dans la première partie du Tertiaire : à l'Éocène une transgression marine a dû atteindre les environs de Laval, déposant les sables sans feldspaths exploités encore dans quelques carrières (route de Laval à Tours, 4 km au Sud de Laval), quelques lagunes ont dû persister après le retrait de la mer; progressivement envahies par les eaux de ruissellement, ces dépressions sont devenues favorables à une sédimentation tranquille et au développement d'une végétation de Characées et de la faune décrite par Dollfus; aux fossiles d'un abondant bios dulcaquicole, se mêlent aujourd'hui quelques rares témoins des conditions écologiques antérieures. On retrouverait, ainsi aux environs de Laval, un paysage comparable à celui qui a dû exister à l'Éocène supérieur, dans la région du Haut-Maine (S. Durand, 1959) (6), où les calcaires à faune d'eau douce conservent également les traces d'une influence marine.

(1) *Bull. Soc. Géol. Min. Bret.*, 2, fasc. 1, 1921, p. 76-79.
(2) *Bull. Soc. Géol. Min. Bret.*, 1959, fasc. 2, 1960, p. 52 et 66.
(3) *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 58, 25, fasc. 2, 1922, p. 18 et 19.
(4) *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 47, 21, fasc. 1, 1913, *pl.* III, *fig.* 7 à 11.
(5) *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 17, 1917, p. 84.
(6) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1196.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur la flore fossile du Carbonifère de Larroun et de l'Ibantelly (Basses-Pyrénées).* Note de Mlle **Jeanne Doubinger** et M. **Michel Mouline**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La flore des formations houillères du Pays basque est d'âge stéphanien. Elle les situe au sommet de l'assise de Saint-Étienne, avec un cachet régional qui les rapproche des gisements du Léon.

Des trois massifs hercyniens des Pyrénées : le Nord du massif des Cinco Villas et le massif de Larroun-Haya ont seuls la réputation de contenir une flore carbonifère. De très abondantes récoltes faites sur de nombreux gisements nous ont permis d'en reprendre l'étude.

Du point de vue morphologique, le massif de Larroun-Haya est séparé de celui des Cinco Villas par la bande synclinale de Vera et ceci depuis le Crétacé où ils ont été soulevés, individualisés et encerclés par les eaux. De ce fait, la configuration de ce bassin carbonifère supérieur et de sa couverture permotriasique, se trouve en grande partie voilée par les morts terrains crétacés. Les affleurements houillers se répartissent, en fait, selon deux bandes approximativement Est-Ouest. La première longe le talus développé vers le Sud au pied de la côte triasique jalonnée par les pics Ibantelly, Sayberry. La seconde, plus septentrionale, se manifeste dans une succession de combes développées en direction Est-Ouest sur le flanc Nord du massif de Larroun, depuis le col des Trois Fontaines jusqu'au moulin d'Ibarssoro. Cette dépression complexe est creusée au cœur d'une structure plissée et faillée où le Trias incompétent, brisé en écailles, forme les surfaces structurales au-dessous desquelles ont giclé les formations carbonifères.

Au Sud-Est de cette dernière série de gîtes, prés de la ferme d'Haranburua apparaît une minuscule boutonnière ouverte sous les grès bigarrés et les grès en dalles. A l'extrémité Ouest au contraire, dans le prolongement de l'unité Ibarssoro-Trois Fontaines, le même type de structure laisse apparaître les schistes anthracifères de faciès particuliers qui ont fourni les plus belles empreintes de nos collections. Mais au fur et à mesure qu'on se déplace vers l'Ouest, les faciès se modifient encore et deviennent moins fossilifères.

Les matériaux houillers reposent sur un substratum dévono-carbonifère qui fera l'objet d'une Communication ultérieure. D'allure sporadique, ils manifestent une certaine indépendance par rapport au reste du Carbonifère et sont nettement différenciés en des poudingues, des grès grossiers souvent riches en micas, des schistes anthracifères à plantes fossiles. Ces divers faciès se trouvent, soit isolément sous forme de bancs bien individualisés, soit, le plus souvent, entrecroisés plus ou moins irrégulièrement.

Un premier inventaire des flores de ces gisements a été dressé par Bureau [1] et Stuart Menteath [2]. Malheureusement le lieu de conservation des échantillons qu'ils ont étudiés nous est inconnu. D'autre part, les collections Gindre du Musée de Bayonne contiennent diverses empreintes provenant de ces gisements, sans que les lieux de leur découverte soient précisés. Ces fossiles constituent l'essentiel de la documentation décrite par R. Zeiller [3].

Aux listes de cet auteur, pour l'Ibantelly, côté français et côté espagnol, il convient d'ajouter : *Pecopteris hemitelioïdes* Brong., *P. subcrenulata* Lesq., *P. plumosa dentata* Brong., *P. subelegans* Pot., *Alethopteris* nov. sp, [4], *Callipteridium gigas* Gutb., *Odontopteris brardii* Brong., *Diksonites pluckencti* Schloth., *Pseudomariopteris busqueti* Zeil., *Sphenophyllum thoni* Mahr.

Pour le thalweg du col des Trois Fontaines : *Pecopteris jongmansi* Wag., *P. pectinata* P. Bertr., *P. hemitelioides* Brong., *P. plumosa dentata* Brong., *Callipteridium pteridium* Schloth., *C. gigas* Gutb., *Alethopteris nov. sp.* [4], *Al. grandini Zeil.* (non Brong.), *Dicksonites pluckeneti* Schloth., *Pseudomariopteris busqueti* Zeil., *Annularia stellata* Schloth., *Stigmaria ficoides* Brong., *Sigillaria brardi* Brong., enfin : des Sigillaires cannelées non spécifiquement déterminées.

Au gisement, jamais encore cité, de Haranburua, on a trouvé : *Pecopteris cyathea* Scholth., *P. feminæformis* Schloth., *P. hemitelioides* Brong., *P. subelegans* Pot., *Odontopteris brardi* Brong., *Callipteridium pteridium* Schloth., *C. gigas* Gutb., *Dicksonites pluckeneti* Schloth., *Annularia sphenophylloides* Gutb., *A. stellata* Schloth., *Calamites cisti* Brong., *Cordaites* sp., Sigillaires cannelées.

A l'Ouest du col des Trois Fontaines, les assises, dont les faciès se sont progressivement modifiés, n'ont livré que des feuilles de *Cordaites* et cf. *Poacordaites* dans des roches plus finement « silteuses » ou pélitiques.

L'abondance des Pécoptéridées à l'Ibantelly et le fait que toutes les espèces rencontrées à Larroun et à l'Ibantelly appartiennent, en Europe au Carbonifère supérieur, confirme l'opinion des auteurs précédents qui plaçaient ces gisements dans la partie terminale du Carbonifère en précisant : l'un (Bureau) qu'ils appartenaient à l'Autunien, l'autre (Zeiller) au Stéphanien supérieur.

La comparaison de cette flore avec celles de la même époque du Massif Central, d'Espagne, du Portugal, invite à considérer que schistes et grès à plantes fossiles du Pays basque présentent les caractères du Stéphanien moyen, tels qu'ils ont été définis à Saint-Étienne. La présence de *Pecopteris subelegans* Potonié, de *Callopteridium gigas* Gutbier, *Sphenophyllum thoni* Mahr, indiquerait un niveau assez élevé de cet étage.

D'autre part, indépendamment des conclusions stratigraphiques qu'elle suggère, cette étude comparative permet d'introduire quelques remarques d'ordre phytosociologique. Le caractère le plus frappant de la flore basque est en effet sa grande ressemblance avec les flores asturianocantabriques.

Elle est en particulier, très voisine de celle de la Magdelena (Léon), dont elle ne diffère que par la présence de quelques espèces un peu plus élevées dans l'échelle stratigraphique ([5]). Le Stéphanien basque semble donc appartenir à la même province floristique que les gisements du Léon.

([1]) ED. BUREAU, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 23, 1865, p. 223-224 et 846-850, *pl.* XV.
([2]) STUART MENTHEATH, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 9, 1881, p. 304-333.
([3]) R. ZEILLER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 23, 1895, p. 482-489, *pl.* CLXIV-CLXV.
([4]) D'après M. R. H. Wagner, Mme Stockmans-Willière (renseignement oral) a récolté dans les Pyrénées-Orientales des échantillons identiques à ceux du col des Trois Fontaines.
([5]) R. H. WAGNER, *Mededelingen Van de Geologische Stichting*, nouv. série, no 12, 1958, p. 5-22 et 23-30, *pl.* I-XVI.

(*Laboratoires de Géologie des Facultés des Sciences de Strasbourg et Bordeaux.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryologie des Solanacées. Développement de l'embryon chez le* Salpiglossis sinuata *Ruiz et Pav.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

En dépit de légères différences dans l'anatomie de leur tégument séminal et de la courbure variable de leur embryon, les Salpiglossidées herbacées font toutes partie de la famille embryogénique de l'*Hyoscyamus niger*. Les variations observées jusqu'ici dans leur développement sont si faibles que leur valeur pourrait être plutôt spécifique que générique..

Les *Salpiglossis*, les *Schizanthus*, les *Schwenkia* et les *Browallia* sont les seules Salpiglossidées herbacées. R. von Wettstein [1] les rapproche deux par deux et, dans chaque groupe, invoque, pour les différencier, des caractères assez secondaires de leur morphologie florale.

On peut également tirer parti des indications fournies par l'étude du tégument séminal [2]. A cet égard les *Salpiglossis*, les *Schizanthus*, les *Browallia* et même les *Petunia*, que G. Bentham et J. D. Hooker [3] rattachent aux Salpiglossidées, ont des cellules qui se ressemblent très étroitement; les cellules de l'assise externe toutefois vues de face ont des parois plus sinueuses au sommet qu'à la base chez les *Petunia*; en coupe, celles des *Schizanthus* présentent une forme en cuvette et ont des dimensions inégales; chez les *Salpiglossis*, elles sont caractérisées par la présence de piliers angulaires et, chez les *Browallia*, par leur petitesse et l'épaississement considérable de leurs parois.

De plus, les *Salpiglossis* sont remarquables par les graines où l'embryon atteint une courbure très prononcée, alors que les autres genres possèdent des embryons droits ou légèrement arqués.

Les variations de structure chez les Salpiglossidées herbacées pourraient coïncider avec des variations du développement embryonnaire comparables à celles qu'on observe chez les Solanacées curvembryées. Nous connaissons actuellement l'embryogénie des *Petunia* [4], des *Schizanthus* [4] et des *Browallia* [5]. Il nous manque des renseignements sur les *Schwenkia* et les *Salpiglossis*. C'est pourquoi nous nous sommes attaché à vérifier les lois qui président au développement de l'embryon chez le *Salpiglossis sinuata* Ruiz et Pav.

Le proembryon bicellulaire (*fig.* 1 et 2), la tétrade en C_2 (*fig.* 4 et 5), le proembryon octocellulaire à quadrants disposés en deux étages bicellulaires (*fig.* 8 et 9) sont identiques aux formes qu'on observe aux premiers stades de l'embryogenèse chez l'*Hyoscyamus niger* [6]. Au-delà de la troisième génération, la loi des nombres n'est plus respectée : des retards se produisent dans les segmentations des cellules filles de *cb* et, d'autre part, les quadrants inférieurs se divisent plus rapidement que les quadrants supérieurs, ce qui explique pourquoi nous n'avons jamais eu

l'occasion d'observer un embryon à deux étages superposés d'octants (*fig.* 10 à 13). Ensuite, au niveau des octants inférieurs, le dermatogène se sépare (*fig.* 13 et 14) et les quatre cellules intérieures, circumaxiales, se segmentent transversalement (*fig.* 14 à 16). Les éléments isolés vers le bas prennent une cloison oblique séparant les initiales du cylindre central de la racine, *icc*, et aux dépens des cellules sous-jacentes s'individualisent, au terme de nouvelles divisions, les initiales de l'écorce au sommet radiculaire, *iec* (*fig.* 19 à 21). Dans les octants supérieurs le dermatogène se sépare, sauf exceptions (*fig.* 17), plus lentement que dans les octants inférieurs. Les octants supérieurs engendrent la partie cotylée, alors que

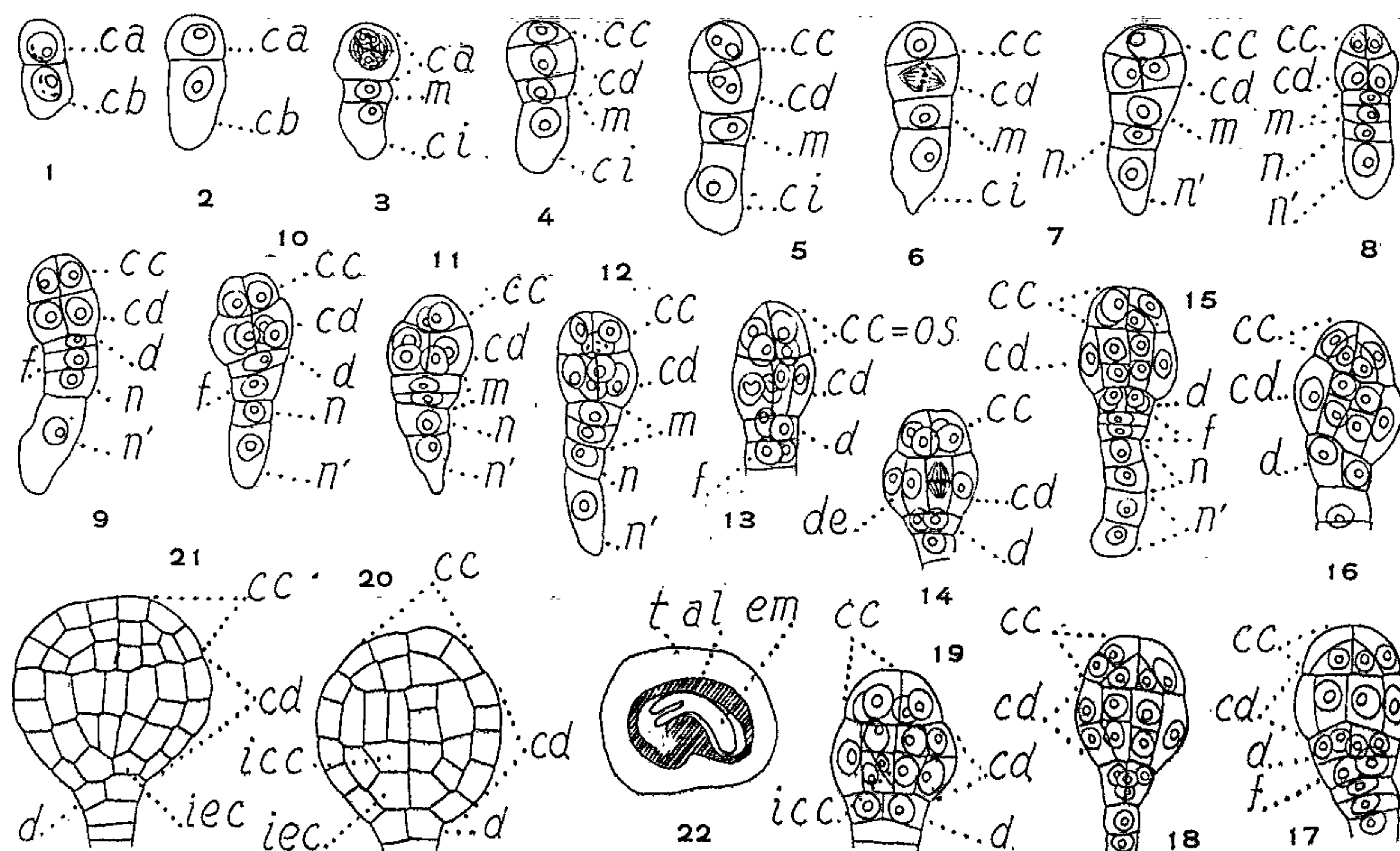


Fig. 1 à 22. — *Salpiglossis sinuata* Ruiz et Pav.-Développement du proembryon : *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule supérieure de la tétrade ou partie cotylée *sensu lato*; *cd*, cellule subterminale de la tétrade ou partie hypocotylée; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *d*, cellule fille supérieure de *m* ou primordium de la coiffe; *f*, cellule fille inférieure de *m*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *os*, octants supérieurs; *de*, dermatogène; *icc*, initiales du cylindre central de la racine; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. G = 320; 15 en 22.

les octants inférieurs fournissent, en plus des deux étages d'initiales radiculaires, l'axe hypocotylé. La coiffe provient de la cellule *d*, fille supérieure de la cellule intermédiaire *m*, de la tétrade. La cellule-fille inférieure de *m* et les éléments sous-jacents entrent dans la construction d'un suspenseur filamenteux.

En définitive, le développement de l'embryon est très comparable chez toutes les Salpiglossidées herbacées dont l'embryogénie nous est connue, y compris les *Petunia*. Tous ces genres appartiennent à la famille embryogénique de l'*Hyoscyamus niger* et, comme l'archétype en particulier, présentent le même mode d'identification des initiales du périblème et du

plérome radiculaires. Parce que les Salpiglossidées ont des caractères embryogéniques tout à fait homogènes, on ne pourrait faire état que de différences très secondaires, simples retards ou accélérations des segmentations au niveau de l'un ou l'autre des étages à partir surtout de la troisième génération. Elles sont sans répercussion sur les destinées des blastomères et l'on peut se demander si elles ont une valeur différentielle entre genres, si elles n'ont pas simplement l'ordre de grandeur de celles qu'on pourra constater un jour entre diverses espèces appartenant à un même genre.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) *Solanacea*, in *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, 3 Abt, *b*, 1895, p. 4.

(2) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 9e série, 6, 1907, p. 1-125.

(3) *Genera plantarum*, Londres, 1862-1883.

(4) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 83, 1936, p. 570-577.

(5) P. Crété, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2921.

(6) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc. Partie spéciale : *Première période du système*, Hermann, Paris, 1948.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude de l'influence du sol calcaire sur la composition minérale des plantes.* Note (*) de M. **Jules Carles**, Mme **Françoise Lattes** et M. **Jean Magny**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans les plantes qui ne sont pas indifférentes ou adaptées au calcaire, la surabondance du calcium gêne l'entrée d'un certain nombre d'éléments très importants dans la physiologie végétale, en particulier le phosphore, le fer, le manganèse et le cobalt.

Même dans les sols non calcaires, les végétaux trouvent ordinairement assez de calcium pour satisfaire à leurs besoins, mais de nombreuses plantes n'arrivent pas à vivre lorsque le calcaire surabonde. Les répercussions de ces variations de calcium sur les autres minéraux ont été étudiées, la plupart du temps, comme si le problème se situait uniquement au niveau des éléments, et si toutes les plantes étaient plus ou moins identiques dans leurs réactions (1).

De nombreuses analyses nous ont montré que les plantes réagissent de façons très diverses. Voici par exemple les taux comparatifs de sept éléments chez des plantes caractéristiques par leur réaction sur sol pauvre ou riche en calcium.

1° Deux plantes calcifuges assez strictes : le Châtaignier vivant sur terrain granitique comparé au Châtaignier vivant sur du calcaire franc (2) et le Lupin blanc cultivé sur des solutions plus ou moins riches en calcium(3).

2° Deux plantes indifférentes au calcaire, vivant sur terrain sans calcaire et sur terrain calcaire : le Chêne sessile et le Chardon Roland.

3° Deux lavandes croissant dans le même site où calcaire et granite séparés par une ligne nette permettent à la Lavande Stœchas calcifuge de vivre non loin de la Lavande Latifolia calcicole.

Si nous considérons les teneurs en calcium, nous voyons que les plantes calcifuges sont, dans les terrains très calcaires, submergées par cet élément dont le taux arrive à doubler ou à tripler dans leurs tissus. Il paraît en être de même pour les plantes calcicoles avec cette différence que la teneur en cendres est ici du même ordre de grandeur que dans les calcifuges, mais celles-ci en viennent sur calcaire à être deux et quatre fois plus minéralisées. Chez les plantes indifférentes, la teneur en calcium n'augmente guère ou même diminue, et ceci semble indiquer que de telles plantes peuvent vivre indifféremment sur terrain pauvre ou riche en calcium parce qu'elles sont capables de contrôler assez strictement l'entrée de cet élément.

Dans le limbe des feuilles où s'accumule ordinairement le magnésium, nous voyons cet élément augmenter chez les plantes indifférentes et calcicoles, tandis qu'il diminue considérablement dans les feuilles chlorosées de Lupin où le calcium paraît avoir pris sa place. Il s'accumule par contre dans les tiges malades de la plante chlorotique, mais tend à disparaître dans l'écorce de Châtaignier envahie par le calcium.

Teneur comparative en quelques éléments
chez des plantes poussant sur sol sans calcaire (I) *ou riche en calcaire* (II).

[Ca, Mg, K et P en % du poids sec; Fe, Mn et Co en parties par million (mg/kg de poids sec).]

		Ca.	Mg.	K.	P.	Fe.	Mn.	Co.
Châtaignier :								
Bois	I.........	0,10	0,04	0,11	0,024	15,0	48	0,105
	II........	0,34	0,02	0,24	0,046	12,5	52	0,025
Écorce	I.........	1,23	0,10	0,26	0,040	22,5	292	-
	II........	3,50	0,005	0,31	0,036	18,7	180	-
Lupin blanc :								
Feuilles	I.........	2,22	0,21	4,00	1,19	-	-	-
	II...... .	5,50	0,24	4,14	1,00	-	-	-
Tiges	I.........	1,58	0,13	5,77	0,59	-	-	-
	II........	2,48	0,32	7,40	1,34	-	-	-
Chêne sessile :								
Feuilles	I.........	0,97	0,27	0,77	0,11	26,2	744	0,21
	II........	1,70	0,27	0,94	0,16	43,7	28	0,04
Bois	I.........	0,11	Traces	0,08	0,014	12,5	44	0,08
	II........	0,20	Traces	0,08	0,020	12,5	6	0,02
Écorce	I.........	2,78	0,09	0,20	0,028	26,2	400	0,54
	II........	2,65	0,12	0,24	0,046	12,5	32	0,052
Chardon Roland :								
Feuilles	I.........	3,70	0,15	1,26	0,15	105	58	-
	II........	2,38	0,32	1,20	0,13	47	126	0,014
Tiges	I.........	2,63	0,22	2,37	0,21	37	21	0,085
	II........	2,68	0,13	1,15	0,10	29	64	-
Lavande :								
Feuilles	I.........	1,02	0,17	2,68	0,21	369	698	0,047
	II........	1,47	0,32	1,29	0,15	93	27	0,019
Tiges	I.........	0,23	0,12	1,27	0,13	131	86	0,029
	II........	0.54	0,16	0,58	0,07	214	13	0,090

Le potassium paraît augmenter souvent dans le même sens que le calcium, mais dans des proportions moindres : il s'agit là de plantes qui s'enrichissent en minéraux, et si l'on considère la proportion relative du potassium par rapport à l'ensemble, on la voit diminuer régulièrement.

Le phosphore, que le calcium rend moins disponible, diminue régulièrement, et, lorsque l'ensemble des minéraux augmente, il augmente moins que les autres, tant et si bien que sa proportion diminue toujours, sauf dans les tiges de Lupin chlorosé où il s'accumule. Dans le bois de Châtaignier par exemple, son taux devrait dépasser 0,55 pour que sa proportion par rapport à l'ensemble des autres minéraux soit maintenue.

Le fer diminue ordinairement sur terrains calcaires surtout dans le limbe des feuilles, et ceci n'est sans doute pas indifférent à la genèse de la chlorose.

Le manganèse diminue dans des proportions considérables sur terrains calcaires; seul fait exception à cette baisse le Chardon Roland qui se révèle parfaitement adapté.

Comme le manganèse, le cobalt augmente dans le Chardon Roland, mais aussi dans les tiges de Lavande calcicole; il diminue considérablement dans les autres cas.

Ainsi donc, d'après ces quelques exemples, la pénétration des éléments autres que le calcium ne serait pas gênée sur sol calcaire chez les plantes indifférentes parce qu'elles n'absorbent pas davantage de calcium et chez les calcicoles parce qu'elles sont adaptées à son abondance. Quant aux plantes que trouble l'excès de calcium, les diminutions les plus nettes concernent le phosphore, le manganèse et le cobalt. Si l'on songe à l'importance de l'acide phosphorique dans le métabolisme et à celle du manganèse et du cobalt comme catalyseurs, il est permis de prévoir une diminution de l'activité métabolique qui se manifestera, par exemple, comme nous le montrerons dans une prochaine publication, par une accumulation d'acides organiques, non seulement d'acide citrique comme l'a signalé Iljin (5) mais de l'ensemble des acides du cycle citrique.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) R. N. ROBERTSON, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 4, 1958, p. 243-274.

(2) J. CARLES, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1370.

(3) F. LATTES, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1900.

(4) J. CARLES, P. CABROL et J. MAGNY, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(5) W. S. ILJIN, *Plant and Soil*, 3, 1951, p. 339-351.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'absorption et l'exsorption par les racines du calcium chélaté.* Note de M[lle] **Francine Le Cann** et M. **René Heller**, présentée par M. Raoul Combes.

Une méthode est proposée, qui permet d'apprécier si le calcium d'un milieu est sous forme ionique ou chélatée. La chélation du calcium du milieu diminue la croissance des racines, mais ne gêne ni l'absorption ni l'exsorption. Le calcium exsorbé est sous forme chélatée s'il provient de racines alimentées en calcium sous cette forme, ce qui indique que le chélat calcique pénètre sans déchélation dans l'espace libre.

Deux conceptions s'opposent quant à la forme sous laquelle les éléments minéraux pénétreraient dans la racine lorsqu'ils sont fournis chélatés : certains auteurs ([1]) admettent une déchélation préalable, tandis que d'autres ([2]) considèrent que le chélat est absorbé tel quel, le métal étant mis seulement ensuite à la disposition des cellules par dégradation de la partie organique, éventuellement après transfert sur un autre chélat ([3]).

La plupart des recherches avaient porté sur les oligoéléments. Nous avons pensé qu'en nous adressant à un macroélément, tel que le calcium, nous disposerions de masses plus considérables et aurions plus de chances d'aboutir à des conclusions nettes.

Nous avons utilisé des racines isolées de Radis (*Raphanus sativus*), cultivées aseptiquement en milieu liquide ([4]). L'agent chélateur employé était l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (E. D. T. A.). Le chélat calcique était préparé par contact de 24 h en solution aqueuse entre du nitrate de calcium (1,2 mM/l), de l'E. D. T. A. (2,4 mM/l) et de la soude (1,2 mM/l). Deux types de milieux nutritifs furent utilisés : milieu de Street ([4]) où le calcium est sous forme de nitrate, même milieu avec calcium chélaté. Dans les expériences sur l'exsorption, celle-ci était pratiquée sur des racines lavées rapidement (deux fois 1 mn 30 s), mises par groupes de quatre en présence de 20 ml de milieu sans calcium, au voisinage de 0°C pour éviter la réabsorption, pendant 1 h (ce qui est suffisant pour une exsorption à peu près totale : *fig.* 1).

Tableau I.

Étude des exsorbats de racines cultivées sur calcium ionique ou chélaté.

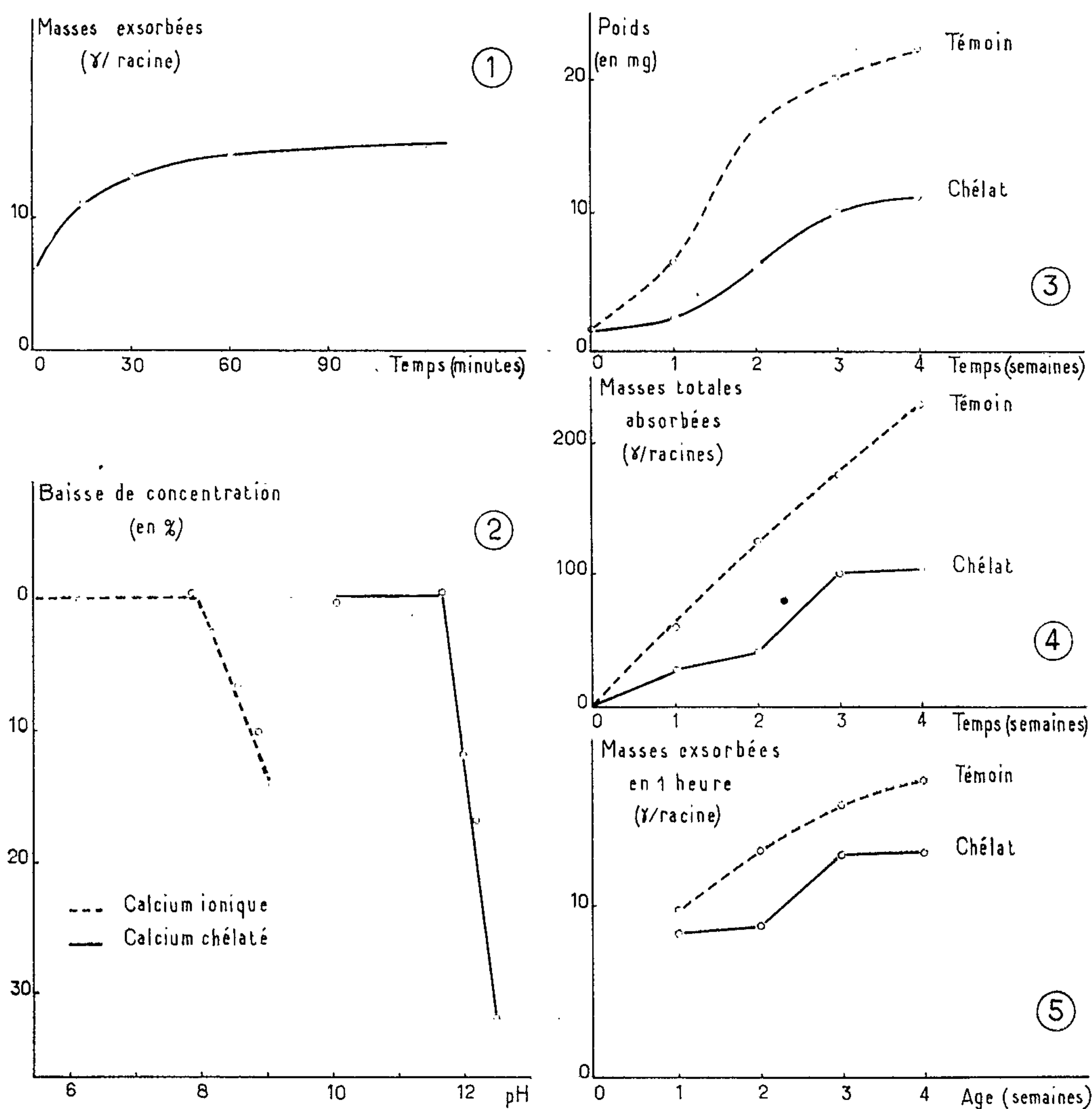
Résultats de deux expériences. Durée de culture : 4 semaines.

Forme du calcium nutritif.	m (µg).	pH.	Δm (µg).	$\frac{\Delta m}{m}$ (%).	m (µg).	pH.	Δm (µg).	$\frac{\Delta m}{m}$ (%).
Ionique	15,3	10,3	1,5	11,1	15,0	10,2	1,29	8,9
	15,3	10,3	1,8	13,6	13,4	10,7	1,15	8,5
Chélaté	12,9	10,3	0,13	1,0	9,0	10,3	0,15	1,6
	13,2	10,2	0	0	10,8	10,4	0,15	1,3

m, masse exsorbée en 1 h par une racine;
pH, pH auquel est amenée la solution contenant l'exsorbat;
Δm, quantité précipitée de cette solution après 4 jours de repos au pH indiqué. Le rapport $\Delta m/m$ permet de savoir si le calcium de la solution est ionique ($\Delta m/m$ élevé, de l'ordre de 10 %) ou chélaté ($\Delta m/m$ faible, de l'ordre de 1 %).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Une méthode fut mise au point pour déterminer si le calcium est sous forme ionique ou chélatée. Elle est basée sur le fait que lorsqu'on élève le pH d'une solution, le calcium précipite beaucoup plus facilement s'il est ionique que s'il est chélaté (*fig.* 2). A pH 10 et après un repos de 4 jours, la précipitation (appréciée par baisse de concentration mesurée au photomètre à flamme) est significativement plus importante dans le premier cas que dans le second.



2° Nous avons constaté que le calcium chélaté permettait une croissance moins bonne que le calcium ionique, mais cependant compatible avec l'expérimentation (*fig.* 3).

3° La valeur absolue des masses absorbées (*fig.* 4) est diminuée d'environ 50 % par la chélation; il en est de même des masses exsorbées (*fig.* 5). Mais les variations sont du même ordre que celles qui affectent la crois-

sance, et effectivement, les valeurs relatives des masses absorbées ou exsorbées par rapport au poids des racines sont égales ou même supérieures à celles des témoins. On peut donc en conclure que si la chélation diminue la croissance, elle ne gêne pas en elle-même l'absorption ni l'exsorption.

4° La méthode indiquée plus haut nous permet de nous assurer que le calcium exsorbé est ionique lorsqu'il provient de racines ayant été cultivées sur calcium ionique, et qu'il est chélaté (au moins en partie) lorsqu'il provient de racines cultivées sur calcium chélaté (tableau I). Autrement dit, le calcium chélaté a pénétré sous cette forme dans l'espace libre (5).

Entre les deux conceptions que nous avons évoquées tout à l'heure, c'est donc la deuxième, celle qui envisage la pénétration sans déchélation, qui se trouve corroborée par nos résultats. Il était intéressant d'obtenir une telle indication avec, pour la première fois, un macroélément. N'oublions cependant pas qu'elle n'est relative qu'à la première phase de l'absorption, celle qui intéresse l'espace libre. D'autres recherches devront préciser s'il en est encore ainsi pour les phases ultérieures.

(1) L. O. Tiffin et J. C. Brown, *Science* (U. S. A.), 130, 1959, p. 274.

(2) L. H. Weinstein, A. N. Meiss, R. L. Uhler et E. R. Purvis, *Nature* (Londres), 178, 1956, p. 1188.

(3) A. Burstrom et V. Tullin, *Physiol. Plantarum*, 10, 1957, p. 406.

(4) H. E. Street, *Discovery*, 15, 1954, p. 286.

(5) E. Epstein, *Annual Rev. Plant Physiol.*, 7, 1956, p. 1-24.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Morphologie et biologie florales du Balsa* (Ochroma lagopus SW., *Bombacacées*). Note (*) de M. **Paul Jaeger**, présentée par M. René Souèges.

Un certain nombre de caractères comme l'emplacement de la fleur sur l'arbre, la taille, l'architecture, le parfum, la couleur, l'abondance du pollen et du nectar, l'activité essentiellement nocturne de la fleur permettent de ranger le Balsa parmi les espèces chéiroptérogames. Les fleurs de cet arbre sont effectivement visitées par une Roussette.

Le Balsa est un arbre originaire de l'Amérique tropicale; en raison de sa belle apparence et de la rapidité de sa croissance, il a été introduit dans les jardins et parcs de divers pays chauds de l'Ancien Monde : Sénégal, Côte d'Ivoire, Indonésie, etc. Les observations consignées ci-contre ont été faites en août 1961 au parc de l'ORSTOM à Adiopodoumé (Côte d'Ivoire) ([1]).

Morphologie florale. — Les fleurs solitaires, grandes et voyantes du Balsa se situent à la périphérie de la couronne, vers l'extrémité de rameaux feuillés, horizontaux ou obliques-ascendants. Ce sont des fleurs évasées en entonnoir, largement ouvertes et dressées vers le haut, de 15 à 20 cm dans le sens axial; elles sont bipérianthées, hermaphrodites, actinomorphes et 5-mères; chacune s'insère à l'extrémité d'un pédoncule cylindrique (diamètre : 15 mm; longueur 10 cm), lui-même dressé-droit et uniformément couvert, comme la face externe du calice, d'un tomentum brun ferrugineux de poils étoilés-fasciculés.

Le *calice* gamosépale-5 lobé, est à préfloraison quinconciale; il est remarquable par sa face interne dont la partie inférieure, jaunâtre et humide, comporte une infinité de poils sécréteurs pluricellulaires longs de 100 μ environ.

La *corolle*, dialypétale et infundibuliforme, est à préfloraison tordue; de couleur blanche, avec cependant un étroit liséré rouge lie-de-vin jalonnant le bord supérieur; elle est formée de cinq pétales asymétriques (longueur : 15-20 cm), élargis et amincis vers le haut, rétrécis et épaissis vers le bas.

L'*androcée*, masse fusiforme (4 à 5 cm $\times$ 2 à 2,5 cm) jaune crème à sommet courtement 5-lobé, termine le tube staminal axial; les sacs polliniques en couvrent toute la surface d'inextricables circonvolutions qui, lors de la déhiscence, libèrent une masse considérable d'un pollen jaune clair, farineux, adhérent; les grains, isolés et de forme sphérique (80 μ), possèdent une exine à mailles lâches, parsemée de fines gouttelettes se colorant au soudan III en rouge cerise; la réaction est négative avec un pollen traité au préalable par du chloroforme.

Le *style*, cheminant dans l'axe même du tube staminal, se termine par un stimagte en fuseau formé de cinq branches torsadées, papilleuses, dont la partie terminale, conique et pointue, dépasse la masse staminale de 1 à 2 cm.

Biologie florale. — La veille du jour de l'épanouissement, le bouton floral du Balsa se distingue déjà par un écartement, il est vrai discret, des lobes calicinaux; le lendemain matin, la corolle destinée à s'épanouir dans la journée, présente des pétales aux sommets connivents, infléchis vers l'axe en forme de coupole dont le blanc, très légèrement verdâtre, contraste avec le brun ferrugineux du calice. En fin de matinée, l'écartement, quoique faible, des pétales est tel que l'ouverture apicale ainsi réalisée permet le passage, sur 1 cm environ, de la partie terminale torsadée et papilleuse du stigmate.

Les mouvements responsables de l'ouverture de la corolle exigent pratiquement toute l'après-midi; ils sont lents, progressifs, à peu près imperceptibles à l'œil nu. Ils conditionnent le redressement de la partie terminale infléchie des pétales, leur écartement de la région axiale, ainsi que l'enroulement vers le dehors de l'extrémité supérieure amincie des pétales.

Ce n'est qu'en fin d'après-midi que les pétales arrivent à occuper leurs positions définitives; la corolle évasée, infundibuliforme, à axe toujours rigoureusement vertical, présente alors, braquée vers le ciel, une ouverture circulaire d'environ 10 cm de diamètre.

Un synchronisme parfait a pu être observé entre les mouvements d'épanouissement non seulement des fleurs d'un même arbre, mais aussi de celles de deux arbres différents distants l'un de l'autre d'une centaine de mètres.

Comme l'a déjà remarqué L. van der Pijl à Buitenzorg, au cours de l'après-midi, avant même l'épanouissement complet de la corolle, la fleur entre en pleine activité fonctionnelle; elle exhale une odeur désagréable, elle sécrète, en quantités abondantes (10-15 ml), un nectar aqueux, clair, limpide, de saveur sucrée et réducteur d'emblée. Ce liquide qui se collecte au fond de la corolle est recherché, avec avidité, par les Abeilles qu'on voit s'ébattre autour de la fleur dès le début de l'après-midi. Elles gagnent la flaque nectarienne en empruntant soit la colonne staminale soit, le plus souvent, la paroi corolline interne; on peut les voir nombreuses, tassées au fond de la corolle, immobiles et silencieuses, l'axe du corps vertical, la tête orientée vers le bas, en train d'absorber le nectar au fur et à mesure de sa production.

Peu de temps après le début de la sécrétion nectarienne, les sacs polliniques entrent en déhiscence; à partir de ce moment (autour de 16 h) les Abeilles s'installent plus nombreuses encore, et, à côté de celles qui puisent le nectar, d'autres sont occupées à la récolte du pollen; celles-ci, agitées et bourdonnantes, se déplacent fiévreusement à la surface du fuseau

staminal pour s'envoler enfin alourdies par le butin pollinique. Cette activité débordante des Abeilles consommatrices de nectar ou collectrices de pollen, se poursuit jusqu'à la tombée du jour; entre 18 h 30 m et 18 h 45 m les Hyménoptères se font de plus en plus rares pour se retirer enfin complètement.

Cependant, pour la conservation de l'espèce, ces visites n'auront été que d'une faible utilité; au cours de ce pillage, il est en effet rare qu'un Insecte chargé de pollen entre en contact avec les papilles stigmatiques; et, en fin de journée, quand les Abeilles abandonnent la fleur, celle-ci est déjà débarrassée de la plus grande quantité de sa poudre fertilisante.

Dès la tombée de la nuit, les Hyménoptères sont relayés par d'autres visiteurs : au crépuscule on peut observer des Sphingidés au vol saccadé, plonger leur trompe coudée vers le fond de la corolle. — Pendant la nuit, la fleur de Balsa est visitée par des Roussettes; on a pu les observer, entre 20 et 22 h, décrire des spirales de plus en plus serrées autour de la couronne de l'arbre pour enfin s'agripper à une fleur; celle-ci bascule sous le poids de l'animal pour reprendre sa position initiale aussitôt la visite terminée; la durée de celle-ci est de l'ordre de 30 s. L'animal, pour boire le nectar, s'agrippe à la fleur et blesse les tissus de la corolle; ces traumatismes se manifestent sous la forme de traînées ou de déchirures brunâtres (tanins) localisées habituellement dans la région supérieure de l'entonnoir corollin. Ces visites s'effectuent à un rythme assez lent : deux ou trois seulement par heure; et elles n'ont pour objet que les fleurs situées vers les parties les plus élevées de la couronne.

Dès le lendemain matin la fleur de Balsa, labourée de cicatrices, montre les premiers signes de flétrissement : le pédoncule, jusque là dressé, droit, commence à s'incurver; l'éclat gras de la corolle fait place à un ton mat, les pétales se rapprochent de l'axe de la fleur; celle-ci cesse d'être odorante, la sécrétion nectarienne tarit et la fleur n'est plus visitée ni par des Abeilles ni par les Chauves-Souris; le stigmate se colore en brun, et trois jours après l'éclosion, la fleur se désarticule et tombe, laissant en place le pédoncule surmonté de l'ovaire.

Par sa position sur l'arbre, par sa taille et son architecture, par son parfum et sa couleur, par l'abondance de son pollen et de son nectar, et aussi par son activité essentiellement nocturne, la fleur du Balsa, comme celle du Baobab, est remarquablement adaptée à la pollinisation par les Chauves-Souris; dans un édifice floral ainsi conçu, les Chauves-Souris, ne serait-ce qu'en raison de leur taille, sont en effet autrement douées que les Insectes pour jouer le rôle de vecteurs de pollen.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) M. le Professeur G. Mangenot a bien voulu m'accorder l'hospitalité dans son laboratoire à Adiopodoumé.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg*).

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Échanges nucléaires chez* Coprinus fimetarius *au cours du phénomène de Buller incompatible.* Note (*) de Mlle **Nicole Prud'homme**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Lorsqu'au cours du phénomène de Buller incompatible, il se forme un type nucléaire nouveau présentant une recombinaison des facteurs d'incompatibilité A et B, on observe parfois des recombinaisons entre des marqueurs situés sur des chromosomes autres que ceux où sont situés A et B.

La confrontation à une colonie monocaryotique de Coprin, d'un mycélium dicaryotique dont aucun des noyaux n'est compatible avec celui du monocaryon (confrontation monodicaryotique incompatible), aboutit parfois à la formation d'un mycélium dicaryotique comportant le type nucléaire du monocaryon, et un type nucléaire nouveau compatible avec celui-ci (phénomène de Buller incompatible).

Les expériences que nous avons décrites précédemment ([1]), ([2]), et que nous avons réalisées depuis sur une plus grande échelle, ont montré que le nouveau type nucléaire succède à une phase partiellement diploïde.

L'origine des noyaux hypodiploïdes peut s'expliquer par différents mécanismes, que nous allons grouper comme suit :

1° Formation directe : par le transfert non réciproque d'un chromosome ou d'un fragment de chromosome, portant l'un des facteurs d'incompatibilité, d'un noyau du dicaryon à l'autre.

2° Formation indirecte : par la fusion des deux noyaux du dicaryon (diploïdisation), suivie d'un retour progressif à l'état haploïde par une perte successive des chromosomes analogue aux phénomènes décrits par Pontecorvo chez certains Ascomycètes ([3]).

Il paraît possible de préciser l'origine des noyaux hypodiploïdes, en marquant les deux noyaux du dicaryon par des gènes situés sur des chromosomes non homologues et différents de ceux où sont situés A et B.

Considérons, en effet, une confrontation monodicaryotique incompatable dans laquelle le dicaryon a la constitution : $(A_1B_1mn^+ + A_2B_2m^+n)$, et le monocaryon : $(A_1B_2m^+n^+)$. Supposons la formation d'un diploïde instable, suivie d'une « haploïdisation »; il en résultera la formation de types nucléaires nouveaux. Ceux qui seront compatibles avec le monocaryon seront sélectionnés par la confrontation monodicaryotique. En ce qui concerne les autres marqueurs, ils pourront se trouver dans une association parentale (mn^+ ou m^+n) ou recombinée (m^+n^+ ou mn), avec une fréquence théoriquement égale pour chaque association.

Au contraire, si la formation du noyau nouveau résulte de l'apport d'un chromosome unique à un haploïde préexistant, le génotype, en ce qui concerne les marqueurs indépendants non sélectionnés, sera toujours de type parental.

Il est important d'être certain que les marqueurs de types *m* et *n* utilisés dans ces expériences, sont situés sur des paires chromosomiques différentes ne portant pas A et B. Pour être sûr que deux gènes sont situés sur des chromosomes différents, il faut non seulement observer, dans la descendance d'un croisement entre les deux mutants, 50 % de génotypes recombinés, mais encore montrer qu'ils sont reliés à des centromères différents, ce qui est réalisable chez le Coprin grâce à la possibilité d'analyser un grand nombre de tétrades.

Nous avons choisi les gènes *be*, *tra* et *k*, mutants morphologiques, et ad^{14} et ur^{7}, mutants biochimiques exigeant pour pousser la présence de l'adénine ou de l'uracile dans le milieu de culture.

Le test des types nucléaires a été fait, avant fructification du dicaryon néoformé, par dédicaryotisation du mycélium ou, lorsque des mutants biochimiques sont employés, par repiquage sur des milieux synthétiques convenables. Il a été généralement contrôlé par l'analyse des fructifications.

On a réalisé environ 2 000 confrontations monodicaryotiques incompatibles. Seules figurent dans le tableau suivant les touffes dicaryotiques où une association nouvelle des facteurs d'incompatibilité a été décelée.

		Constitution du dicaryon initial.	Constitution du nouveau type nucléaire.	Nombre total de touffes obtenues.
I.	1	*be tra* +	+ + *k*	6
		+ + *k*	+ *tra k*	1
	2	*be* + +	+ *tra k*	1
		+ *tra k*		
	3	+ + +	+ + +	11
		be tra +		
	4	*be* + +	*be* + +	8
		+ *tra* +	+ *tra* +	2
			+ + +	2
	5	+ *tra* +	+ + *k*	6
		+ + *k*		
II.	1	*ad* 14 +	*ad* 14 +	7
		+ *ur* 7	+ *ur* 7	5
			+ +	1
	2	+ +	+ +	5
		ad 14 *ur* 7	*ad* 14 *ur* 7	6
			+ *ur* 7	1

Le classement en catégories parentales ou recombinées, des associations de marqueurs pris deux à deux, fournit le tableau suivant :

	Parentaux.	Recombinés.
be-tra	28	3
be-k	8	0
tra-k	13	1
ad 14-*ur* 7	23	2

La réassociation des marqueurs non liés aux gènes d'incompatibilité est donc possible, ce qui suggère l'existence d'un stade diploïde. Mais la fréquence de ces réassociations est faible et inférieure, significativement, à ce qu'on attendrait dans le cas où la « haploïdisation » se produirait au hasard.

Le problème qui se pose est donc de savoir si, au cours de ce processus, il n'y a pas une sélection de certains génotypes. Or l'existence effective d'une sélection est montrée par le fait que dans les confrontations mono-dicaryotiques I-3, par exemple, 11 types nucléaires nouveaux sont (+ +), et aucun n'a l'autre génotype parental (*be tra*). Si l'on admet une sélection de certains types nucléaires haploïdes dérivant d'un diploïde, l'un par rapport à l'autre, on peut également admettre que la sélection s'opère entre ces types nucléaires nouveaux et les nombreux noyaux du dicaryon initial au sein duquel se produit le phénomène d'haploïdisation. Il suffirait que les associations de noyaux possédant des allèles différents aux loci m et n, aient un avantage sélectif, pour expliquer l'excès de types parentaux. En effet, dans cette hypothèse, si les noyaux du dicaryon initial sont $m\,n^+$ et m^+n, les types nucléaires nouveaux avantagés seront m^+n et $m\,n^+$.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) M. Gans et N. Prud'homme, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1895.

(2) N. Prud'homme et M. Gans, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2419.

(3) G. Pontecorvo, *Ann. Rev. Microb.*, 10, 1956, p. 393-400.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherche de cyclitols chez quelques Apocynacées et Myrtacées; présence de L-quercitol dans l'*Eucalyptus populnea *F. Muell.* Note de M. **Victor Plouvier**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

Le présent travail a pour but d'examiner la répartition des cyclitols chez les Apocynacées et de rechercher le quercitol chez quelques Myrtacées.

1. *Les cyclitols des Apocynacées.* — Trois espèces ont déjà été examinées dans une autre Note ([1]). La même méthode d'extraction (avec extrait déféqué incorporé au sable) a été appliquée à sept autres espèces qui se classent comme suit :

Plumieroideæ : *Conopharyngia durissima* Stapf. (petit arbre de Côte-d'Ivoire); *Amsonia angustifolia* Michx; *A. Tabernæmontana* Walt.; *Vinca difformis* Pourr.

Echitoideæ : *Trachelospermum jasminoides* Lem.; *Apocynum androsæmifolium* L.; *A. cannabinum* L.

Les cyclitols obtenus ont été identifiés par leur point de fusion, leur pouvoir rotatoire et la concordance de leur spectre d'absorption dans l'infrarouge avec celui de substances de référence ([2]).

Le L-québrachitol a été isolé des feuilles du *Conopharyngia* (Rdt 0,02 pour 100 g sec). Ce composé avait déjà été signalé chez deux autres Plumieroideæ, *Aspidosperma Quebracho* (C. Tanret, 1889) et *Haplophyton cimicidum* (E. P. Clark, 1936).

Le D-bornésitol a été isolé des feuilles des deux *Amsonia,* des tiges et feuilles de *Vinca difformis* et *V. major* (Rdt 0,02 à 0,08 %); son énantiomorphe, le L-bornésitol a été isolé des feuilles des deux *Apocynum* (Rdt 0,07 %). Le mélange de ces antipodes optiques fond avec une forte dépression qui peut servir pour leur diagnose à l'aide de bornésitols de référence. On remarquera que le DL-bornésitol de synthèse obtenu par L. Anderson et A. M. Landel (1954) a sensiblement le même point de fusion que ses composants actifs.

Le D-bornésitol avait déjà été rencontré chez deux Plumieroideæ, *Dyera costulata* et *D. Lowii* (S. J. Angyal, P. T. Gilham et C. G. Macdonald, 1957) et deux Echitoideæ, *Urceola elastica* et *U. esculenta* (A. Girard, 1871). Par contre, le L-bornésitol n'avait pas encore été signalé chez les Apocynacées. Cette famille s'ajoute donc aux quatre autres où sa présence était connue : Protéacées, Légumineuses, Rhamnacées et Borraginacées.

Le dambonitol a été isolé du *Trachelospermum* : les rendements élevés (feuilles, 0,43; tiges, 0,19) permettent d'utiliser cette plante comme source de dambonitol. Ce composé avait déjà été rencontré chez quelques Plumieroideæ (*Dyera* et *Vinca*) et une Echitoideæ, *Nerium Oleander* ([1]). Par oxydation nitrique, le dambonitol fournit une solution peu réductrice

donnant très faiblement — comme son isomère le liriodendritol — les réactions du rhodizonate de sodium, du nitroprussiate de sodium et de l'acétate de baryum, caractéristiques des inositols; ces réactions sont plus intenses avec les éthers monométhyliques ou les inositols non méthylés.

Ainsi, des méthylinositols ont été obtenus à partir de toutes les Apocynacées examinées, soit dix espèces. Par leur répartition, sans doute très étendue, ils confèrent à cette famille une certaine homogénéité biochimique. Leur diversité déjà mise en évidence par des travaux anciens se trouve pleinement confirmée.

En ajoutant le D-pinitol extrait du *Landolphia madagascariensis* (Girard, 1873), cinq méthylinositols sont maintenant connus chez les Apocynacées. Aucun lien n'apparaît entre leur répartition et la systématique : trois composés différents voisinent dans la seule sous-tribu des Alstoniinæ, le D-bornésitol et le dambonitol sont disséminés dans les deux sous-familles. Il est remarquable de constater la présence, dans une même sous-famille, de pinitol et de québrachitol (éthers des D- et L-inositols) et surtout celle de D- et L-bornésitols, la coexistence d'antipodes optiques étant exceptionnelle au sein d'un même groupe botanique.

L'analogie structurale des bornésitols (méthyl-1 et méthyl-3 *myo*-inositol) et du dambonitol (diméthyl-1.3 *myo*-inositol) les réunit tous trois dans la même biogenèse qui semble assez caractéristique des Apocynacées. Dans cette famille comme ailleurs, l'existence de plusieurs cyclitols ne saurait traduire un polyphylétisme, elle indique seulement une certaine variabilité métabolique qui est peut-être à l'origine d'une évolution future. Dans de tels cas, la connaissance des mécanismes biogénétiques serait nécessaire pour préciser la signification du caractère chimique en taxinomie.

2. *Les quercitols; examen de quelques Myrtacées.* — Le D-quercitol a été isolé des feuilles de *Quercus infectoria* Oliv. et *Q. Wislizeni* A. DC. (Fagacées). Identification : F 237°, $[\alpha]_D + 24°$. Ces deux espèces s'ajoutent à celles qui ont fait l'objet d'une autre Note ([3]).

La présence de quercitol ayant été signalée chez une Myrtacée, *Eugenia Jambolana* Lam. (C. Pottiez, 1899), j'ai pensé qu'on pourrait retrouver ce cyclitol dans d'autres plantes de la même famille. En vue de sa recherche, j'ai appliqué les méthodes déjà décrites (avec fermentation et défécation plombique) aux feuilles des 15 Myrtacées suivantes ([4]) :

Myrtoideæ : *Myrtus communis* L.; *Myrrhinium atropurpureum* Schott; *Eugenia apiculata* DC.; *E. malaccensis* L.; *E. myrtifolia* Sims.

Leptospermoideæ : *Tristania conferta* R. Br.; *Eucalyptus amygdalina* Labill.; *E. Globulus* Labill.; *E. melliodora* A. Cunn.; *E. populnea* F. Muell.; *E. rostrata* Schlecht.; *Leptospermum lævigatum* F. Muell.; *Callistemon salignus* Sweet; *C. speciosus* DC.; *Melaleuca acuminata* F. Muell.

Le quercitol a été obtenu à partir d'une seule de ces plantes, l'*Eucalyptus populnea* (Rdt 0,55 %). Il a été identifié par sa forme cristalline, ses solubilités dans les solvants usuels, son point de fusion 237° (au bloc),

sa composition centésimale conforme à la formule $C_6H_{12}O_5$ et la concordance de son spectre d'absorption dans l'infrarouge avec celui du quercitol des *Quercus*. Toutefois, il se distingue de ce dernier par son pouvoir rotatoire égal mais de signe contraire, ce qui l'identifie au L-quercitol vrai ([5]), énantiomorphe du D-quercitol. Ce composé n'avait pas encore été rencontré chez les végétaux.

A ma connaissance, le quercitol a été signalé dans 17 genres appartenant à neuf familles : Palmiers, Fagacées, Ménispermacées, Magnoliacées, Légumineuses, Myrtacées, Myrsinacées, Sapotacées, Loganiacées. Chez ces plantes très diverses, il est toujours sous sa forme dextrogyre. Dans un seul cas, précisément pour l'*Eugenia Jambolana*, cette forme n'est pas indiquée. Pottiez n'a sûrement pas déterminé le pouvoir rotatoire et mentionne pour toute identification « cristaux rhomboïdaux possédant tous les caractères de la quercite ». Bien que les genres *Eugenia* et *Eucalyptus* appartiennent à des sous-familles différentes, on peut penser que le quercitol de Pottiez avait une chance d'être lévogyre. Un nouvel examen de l'*E. Jambolana* par F. B. Power et T. Callan (1912) n'a pas permis d'y retrouver le quercitol. Ce composé a une répartition très restreinte chez les Myrtacées puisque les autres *Eugenia* et *Eucalyptus* examinés ci-dessus n'en ont pas fourni.

Le mélange de quantités équimoléculaires de D- et L-quercitols a permis d'obtenir en solution alcoolique des cristaux fondant nettement à 237° et optiquement inactifs. Ce DL-quercitol n'est pas un véritable racémique : son spectre d'absorption dans l'infrarouge reste identique à celui de ses composants actifs. D'ailleurs, le mélange des deux énantiomorphes fond aussi sans dépression.

En résumé, le québrachitol, les D- et L-bornésitols et le dambonitol ont été isolés de quelques Apocynacées. Un composé nouveau, le L-quercitol, antipode optique du D-quercitol, a été découvert dans un *Eucalyptus*.

(1) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 131.

(2) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(3) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 113.

(4) Les espèces étudiées proviennent des collections (serres) du Jardin des Plantes de Paris.

(5) Le nom L-quercitol avait été donné à tort par F. B. Power et F. Tutin en 1904 à un isomère du quercitol qu'ils avaient isolé du *Gymnema sylvestre* (Asclépiadacées). Ce L-quercitol a disparu de la nomenclature après son identification au viburnitol par T. Posternak et W. H. Schopfer en 1950.

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.)

ZOOLOGIE. — *Sur le regroupement des espèces* Andricus quadrilineatus *Hartig et* Andricus marginalis *Schlechtendal* (*Hyménoptères Cynipidae*). Note de M. **Roger Folliot**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

A la suite d'expériences, il est proposé de réunir sous les noms d'*Andricus quadrilineatus* Hartig, les deux anciennes espèces *Andricus marginalis* Schlechtendal et *Andricus quadrilineatus* Hartig.

Parmi les Cynipides gallicoles, les quatre espèces suivantes : *Andricus albopunctatus* Schlechtendal, *Andricus quadrilineatus* Hartig, *Andricus marginalis* Schlechtendal et *Andricus seminationis* Giraud, offrent un intérêt biologique particulier. En effet, elles ne montrent pas l'alternance des générations sexuées et agames, caractéristique des autres représentants du genre *Andricus* et de quelques genres voisins. Elles ne montrent que la forme agame, se perpétuant par parthénogenèse thélytoque indéfinie. (Leur mode de reproduction est donc en contradiction avec l'étymologie du nom de genre où on les a classées : *Andricus* de αηδριχος viril.)

Les insectes des trois dernières espèces citées ci-dessus sont identiques entre eux du point de vue morphologique (Kieffer) ([1]), et ne sont distingués que par les galles qu'ils déterminent. La galle d'*Andricus seminationis* est effectivement bien différente de celles des deux autres espèces (*Andricus marginalis* et *Andricus quadrilineatus*). Adler ([2]) a montré que cette galle se forme sur les chatons mâles et sur les feuilles de chêne. *Andricus seminationis* est bien une espèce nettement individualisée. Par contre, les galles d'*Andricus quadrilineatus* et d'*Andricus marginalis* sont assez semblables entre elles, et distinguées essentiellement par le fait qu'elles se trouvent respectivement sur les chatons mâles (pour *Andricus quadrilineatus*) et sur les feuilles (pour *Andricus marginalis*) (Dalla Torre et Kieffer) ([3]).

Dès 1870 Mayr ([4]), frappé par l'identité d'une galle d'*Andricus marginalis* avec celle d'*Andricus quadrilineatus*, n'excluait pas la possibilité qu'elle ait été fondée par un représentant de cette dernière espèce. Adler, à qui l'on doit la plus grande partie des travaux expérimentaux sur les Cynipides gallicoles, posa très clairement le problème : « S'il était prouvé que *Andricus quadrilineatus* peut aussi bien former des galles sur les feuilles que sur les fleurs, alors on pourrait bien certainement le réunir à *Andricus marginalis* ». Il essaya, sans y parvenir, de résoudre ce problème ([5]).

Poursuivant nos recherches sur les cycles de développement des Cynipides gallicoles (Folliot, 1959, 1960) ([6]), ([7]), nous avons abordé cette question. En Bretagne, les galles attribuées à *Andricus marginalis* n'ont pas été signalées (Barbotin) ([8]) et nous n'en avons nous-même, non plus, jamais rencontré. Par contre, les galles d'*Andricus quadrilineatus* se trouvent, çà et là, et parfois en très grande abondance. Ainsi un arbre peut en porter

plusieurs centaines sur ses chatons, (et aucune autre sur ses feuilles) alors que ses voisins en sont complètement dépourvus.

Nous avons entrepris d'essayer de contraindre des individus de l'espèce *Andricus quadrilineatus*, à pondre dans des bourgeons végétatifs. Pour cela l'arbre choisi a été un jeune chêne pédonculé, n'ayant encore jamais fleuri. Les insectes ont été déposés sur différents rameaux, dans des sacs de toile transparents. Dans ces conditions, nous avons pu voir des femelles piquer des bourgeons végétatifs et nous avons contrôlé ensuite la formation des galles sur les feuilles. Les expériences, répétées deux années consécutives, ont donné les résultats suivants :

	Expérience.		Résultats.	
N°	Date.	Nature des insectes utilisés (*Andricus quadrilineatus*).	Date des récoltes.	Nombre de galles produites sur feuilles.
I.......	20 mars 1960	5	22 mai 1960	3
II......	5 » 1961	6	du 20 mai au 18 juin 1961	5
III......	5 » »	6	du 20 mai au 17 sept. 1961	31

Aucune autre galle n'est apparue sur aucun autre rameau de l'arbre utilisé, ce qui représente une sorte d'expérience-témoin. Parmi les galles obtenues, 13, c'est-à-dire 1/3 du total, ne peuvent être distinguées en taille, forme ou couleurs des galles de chatons d'*Andricus quadrilineatus*, bien qu'elles correspondent, de par leur situation sur les feuilles, aux galles d'*Andricus marginalis*. Les autres galles sont moins typiques, car leur taille est inférieure, leurs sillons sont moins nets, leur couleur brunâtre et elles sont souvent courbées d'un côté.

Nous avons donc obtenu la production des galles d'*Andricus marginalis* par des individus *Andricus quadrilineatus*. Ces deux anciennes espèces, n'en constituent donc qu'une seule qui, tout comme *Andricus seminationis*, fonde des galles sur les chatons ♂ et feuilles du chêne. Sous quelle nomenclature doit-on donc réunir les premières nommées? Les faits suivants nous amèneront à choisir :

1° Dans les conditions naturelles et au moins en Bretagne, l'espèce se reproduit parfois avec grand succès, sous la forme *Andricus quadrilineatus*.

2° Dans les conditions expérimentales, beaucoup des exemplaires de la forme *Andricus marginalis* obtenus sont morphologiquement atypiques, montrant que la ponte contrainte sur bourgeons végétatifs n'a pas des résultats aussi parfaits que sous la forme *Andricus quadrilineatus* dans les conditions naturelles.

3° La forme *Andricus quadrilineatus* a été décrite par Hartig (1840) antérieurement à la forme *Andricus marginalis* par Schlechtendal (1870).

4° La forme *Andricus marginalis*, est parfois (Roumanie) signalée seule, à l'exclusion de la forme *Andricus quadrilineatus* (Ionescu) (9).

Les trois premiers faits cités, nous amènent à proposer de réunir les anciennes espèces *Andricus quadrilineatus* et *Andricus marginalis* sous les noms de la première : *Andricus quadrilineatus* Hartig (1840); mais le quatrième fait signalé nous conduit à envisager l'existence dans certains domaines géographiques, d'une race physiologique correspondant uniquement à la forme *Andricus marginalis*.

(1) *Monographie des Cynipides d'Europe et d'Algérie*, Hermann, Paris, I, 1897-1901, p. 462-464.
(2) *Les Cynipides* (1re partie, trad. Lichtenstein, Paris, 1881, p. 67.
(3) *Cynipidæ*, Berlin, 1910, p. 491-492.
(4) *Die Mittel-Europaischen Eichen-Gallen*, Leipzig, 1907, p. 52.
(5) *Les Cynipides* (1re partie), trad. Lichtenstein, Paris, 1881, p. 69.
(6) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1948.
(7) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2597.
(8) *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 18, 1941, p. 42.
(9) *Fauna Republicii Populare Romîne, Cynipiniæ*, Bucarest, 1957, p. 161.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*

ENTOMOLOGIE. — *La destruction des termitières de* Bellicositermes natalensis *Hav., par une Fourmi,* Dorylus (Typhlopone) dentifrons *Wasmann.* Note de Mme **Paulette Bodot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les savanes de Basse-Côte-d'Ivoire, et en particulier dans celle de Dabou, la faune des Termites subit une transformation rapide, signalée par Noirot, 1960 (1), marquée notamment par la disparition des *Bellicositermes natalensis* Hav., constructeurs des grandes termitières dites « cathédrales ». La plupart de ces termitières sont abandonnées et montrent des stades plus ou moins avancés de dégradation. Les facteurs édaphiques peuvent difficilement expliquer cette disparition. Il existe, en effet, dans quelques zones de cette savane, des nids vivants dont nous avons observé l'évolution et suivi l'agrandissement, durant une année, par des observations hebdomadaires. En trois mois, certaines termitières ont élargi considérablement leur base et ont doublé de hauteur. Les essaimages se sont effectués normalement à la mi-mars. En outre, nous avons remarqué la sortie de terre de plusieurs termitières nouvelles.

Ces observations régulières nous ont permis d'assister à la mort brutale d'un certain nombre de nids, destruction dont nous pensons qu'est responsable une Fourmi : *Dorylus* (*Typhlopone*) *dentifrons* Wasmann (2). On constate qu'une termitière, tout à fait normale quelques jours auparavant, présente de larges perforations dans la muraille, tandis que les clochetons fraîchement construits sont découpés en dentelle. Ce percement des murailles présente un aspect très similaire à celui des termitières trouvées désertes. Des galeries rayonnantes, s'ajourant régulièrement de trous, convergent vers le nid attaqué. Vingt-quatre nids sur trente repérés ont été attaqués. Dans certains cas, il nous a été possible de remarquer que ce phénomène se produisait très rapidement, vraisemblablement au cours de la nuit. Une démolition de la termitière perforée met en évidence, lorsque le percement de la muraille est récent, la présence d'une multitude de Fourmis appartenant à l'espèce *Dorylus* (*Typhlopone*) *dentifrons* Wasm., mêlées à la population de Termites. La concentration des Doryles semble aussi importante, sinon plus, que celle des Termites dans un nid normal. La loge royale est intacte mais ses orifices sont obturés par des diaphragmes granuleux et frais. Si nous l'ouvrons, nous remarquons l'ébauche d'une deuxième enceinte destinée à isoler la reine.

Lorsque le percement de la muraille date de deux ou trois jours environ, les Doryles sont, en général, encore présentes dans l'habitacle, mais elles semblent moins nombreuses. La population de Termites est presque complètement éliminée; on ne trouve, dans les ruines de l'habitacle, que des téguments céphaliques de soldats et, dans les anfractuosités des meules

à champignons, quelques jeunes larves. La loge royale, perforée d'ouvertures équatoriales de 6 à 60 mm de largeur sur 5 mm de hauteur, est absolument vide.

La concomitance du percement de la muraille et de la présence de Doryles laisse supposer que ces dernières en sont les artisans. Nous n'avons jamais eu l'occasion d'assister à une telle attaque mais les expériences suivantes nous montrent que les Fourmis en sont capables.

1° Une assez forte proportion (30 à 40 %) de la population de Doryles, présente dans une termitière attaquée, a été transportée jusqu'au pied d'un nid intact, le 2 février à 10 h; dans la nuit suivante, à 4 h, nous constations le percement de la muraille.

2° Une loge royale de *Bellicositermes natalensis* Hav., est ramenée au laboratoire; les ouvriers ont tôt fait d'en boucher les orifices. Cette loge est mise dans un cristallisoir avec une centaine d'ouvrières de Doryles. Au cours de la nuit, les Fourmis en ont creusé les parois et principalement aux points faibles. Après une nuit, des ouvertures équatoriales, tout à fait identiques à celles observées dans les loges trouvées dans les termitières attaquées dans la nature, étaient remarquées. Dans les deux cas, les coups de mandibules laissent sur la paroi argileuse des traces bien visibles.

La termitière arrive parfois à surmonter l'agression; dans quelques cas, nous avons vu la muraille réparée au bout de deux ou trois jours et le nid poursuivre son évolution. Les ailés d'une termitière, attaquée le 2 février, ont essaimé le 16 mars de la même année de façon normale.

Cette élimination rapide d'une espèce dominante paraît donc être un cas particulièrement frappant de concurrence biologique *directe*. Les autres espèces de Termites de cette savane paraissent être beaucoup plus rarement attaquées. La seule attaque observée concerne un nid de *Trinervitermes* sp.

(1) *Verh.* 11e *Internat. Kongress. Entomol.*, Vienne, 1960 (sous presse).

(2) C'est le R. P. Van Boven qui a bien voulu déterminer cette espèce et confirmer l'identité des échantillons recueillis dans différents nids attaqués.

(*Centre d'Enseignement supérieur, Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

CYTOLOGIE. — *Le caryotype somatique de l'Amphibien Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Beetschen** et **André Jaylet**, transmise par M. Albert Vandel.

Au cours de ces dernières années, le Pleurodèle s'est révélé être un matériel très favorable aux recherches sur l'hétéroploïdie expérimentale ([1]), ([3]). Mais l'étude détaillée de son caryotype ($2n = 24$) n'a pas encore été faite, les douze chromosomes de l'assortiment haploïde n'ayant pas été caractérisés individuellement.

Il convient cependant de signaler que Wickbom (1945) ([4]) a publié un idiogramme schématique du Pleurodèle, établi d'après l'étude de métaphases spermatocytaires de deuxième ordre. Cependant, la contraction des chromosomes ne lui a certainement pas permis d'observer les constrictions secondaires, qu'il ne mentionne pas. La présence d'au moins un chromosome à satellite par lot haploïde, comme chez l'Axolotl, a pourtant été rapidement reconnue dans les tissus somatiques ([1]), ([2]). Mais, à la différence de l'Axolotl, l'existence d'un second chromosome à satellite a été décelée ultérieurement dans le génome (Fankhauser, communication personnelle). Il était donc indispensable de reprendre l'étude du caryotype sur des plaques équatoriales très claires.

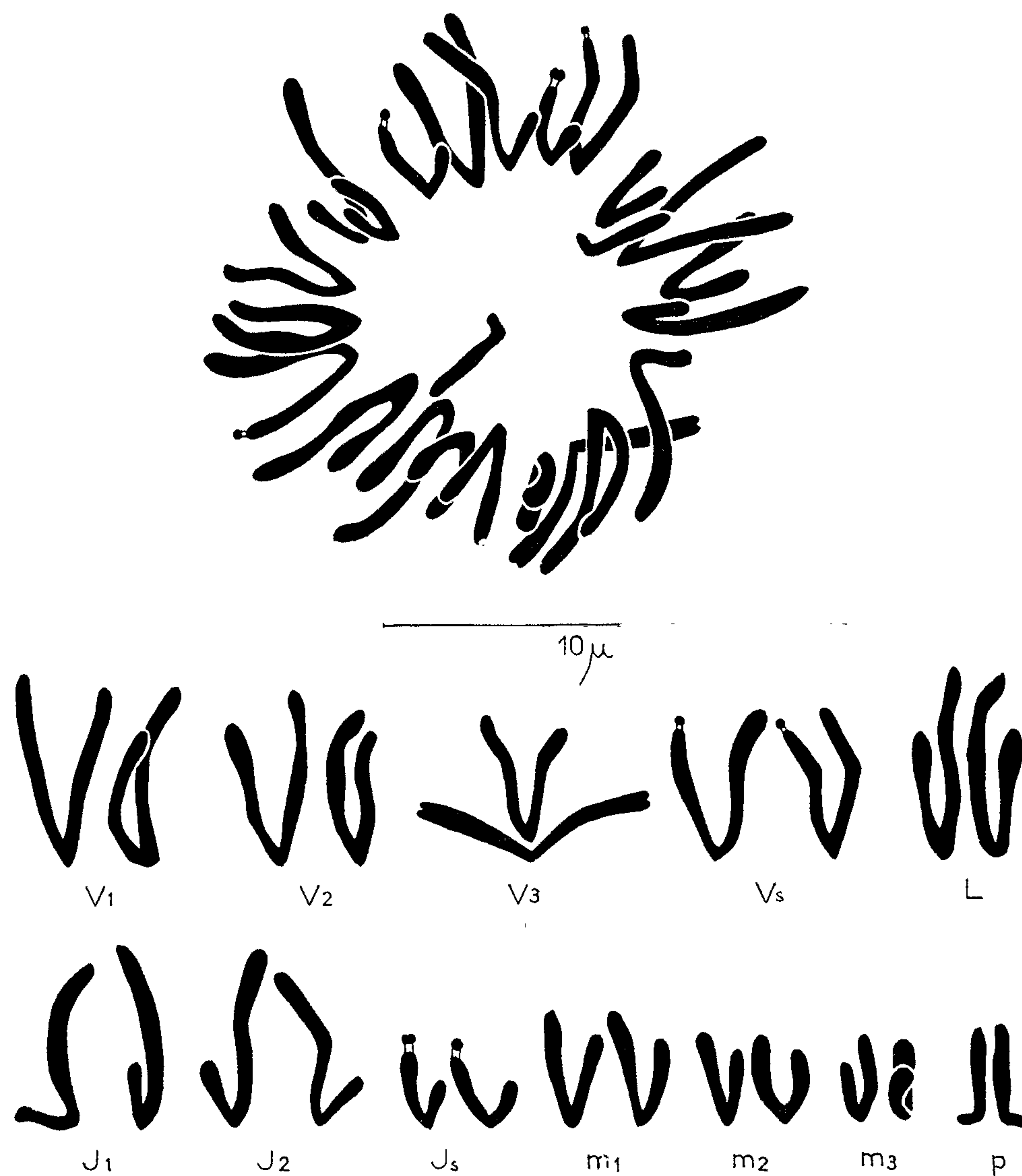
Nous avons recherché de telles images dans l'épiderme tronco-abdominal et caudal de jeunes larves diploïdes et haploïdes, après fixation au Zenker ou au sublimé acétique et coloration de Feulgen, *in toto*.

L'étude comparée des mitoses épithéliales nous a permis de dresser un caryotype qui doit servir de référence de base pour des recherches ultérieures (*fig.* 1). La sériation des divers éléments selon leur longueur totale ne pourra être établie que sur un nombre beaucoup plus grand de mesures comparatives, après emploi d'autres techniques (cultures de tissus en particulier). Dès maintenant, des différences sont apparues par rapport à l'idiogramme de Wickbom ([4]). Nous préférons donc, jusqu'à plus ample informé, désigner les différents chromosomes selon la terminologie littérale présentée ici. La valeur du rapport l/c, entre la longueur du bras le plus long et celle du bras le plus court, n'est indiquée que dans les cas les plus significatifs.

V 1, *V* 2, *V* 3 : grands métacentriques, de taille progressivement décroissante, à bras sensiblement égaux ($l/c \neq 1$).

Vs : grand élément légèrement submétacentrique portant une constriction secondaire, souvent très discrète, et un satellite de petite taille sur le bras le plus court. En l'absence de cette particularité, on ne pourrait distinguer ce chromosome des précédents avec certitude.

L : grand chromosome, fortement submétacentrique; l est du même ordre que pour *V* 1 et *V* 2, mais c est beaucoup plus faible.



Plaque équatoriale diploïde dans l'épiderme troncal d'une jeune larve, et groupement de ses chromosomes en douze paires d'homologues.

J 1, *J* 2 : grands chromosomes très fortement submétacentriques ($l/c=3$). Les deux paires sont pratiquement identiques bien que, dans certains cas favorables, l'une puisse se distinguer de l'autre par l'aspect du grand bras (*fig.* 1).

Js : petit élément fortement submétacentrique, dont le bras le plus long porte une constriction secondaire plus nette et un satellite plus gros que ceux de *Vs*.

m 1, *m* 2, *m* 3 : petits submétacentriques, de taille progressivement décroissante.

p : le plus petit chromosome du lot haploïde, très fortement submétacentrique, toujours facilement reconnaissable.

Sous cette forme, ce caryotype nous permettra déjà de caractériser avec précision plusieurs des douze cas possibles de trisomie ($2n + 1$), et, plus généralement, les diverses formules aneuploïdes (hyperdiploïdes ou hypotriploïdes) obtenues dans les expériences de croisement entre individus diploïdes et triploïdes [1], [3].

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) J. C. Beetschen, *Bull. Biol. France Belgique*, 94, 1960, p. 12.

(2) G. Fankhauser et R. G. Dluhy, *Proc. 10th Intern. Congr. Genetics*, 2, 1958, p. 80.

(3) L. Gallien et J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3618.

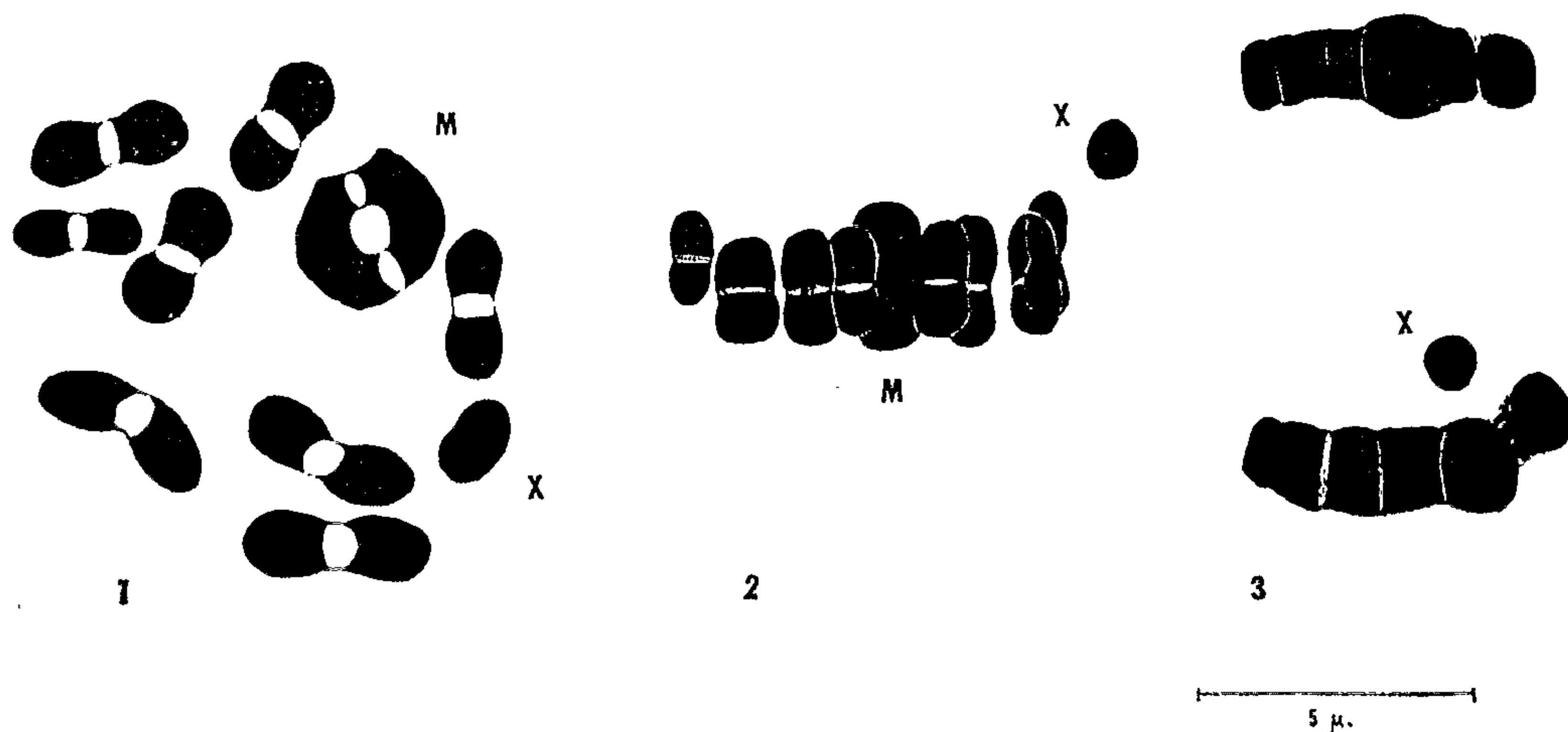
(4) T. Wickbom, *Hereditas*, 31, 1945, p. 241.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CYTOLOGIE. — *Sur les chromosomes d'un Homoptère Auchénorhynche* Gargara genistæ *Fabr.* Note de MM. **René Le Menn** et **Pierre Maillet**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Boring (1907) (¹), Kornhauser (1914) (²), Rao (S.R.V.) (1955) (³), Menon (1957, 1958) (⁴), (⁵) et Banerjee (1958) (⁶), ont étudié 17 espèces d'Homoptères de la famille des *Membracidæ* et en ont donné les garnitures chromosomiques. L'ensemble de ces divers travaux atteste une grande unité caryologique à l'intérieur du groupe. En effet, toutes les espèces, sauf une, d'ailleurs sujette à controverse (Kornhauser) ont un mécanisme de détermination du sexe de type hétérogamétique ♂ : $2N + X$. 12 sur ces 17 espèces déjà étudiées ont un nombre chromosomique de 21. Les autres sont du type $2N + X = 19$ ou 17.

Nous nous proposons d'étudier les chromosomes méiotiques de l'un des quatre Membracides vivant actuellement en France : *Gargara genistæ* Fabr. Cet insecte se rencontre en assez grand nombre sur *Sarothamnus Scoparius* K., dans les environs de Rennes.



1. Fin du stade diplotène (M, autosomes de grande taille présentant deux chiasmas). 2. Métaphase I en vue latérale. L'hétérochromosome n'a pas encore atteint la plaque métaphasique. 3. Anaphase I. Noter le retard de l'hétérochromosome X.

Les testicules composés de huit lobes sphériques indépendants sont disséqués dans du liquide physiologique et étudiés sur frottis après fixation au milieu de Bouin de Duboscq et Brasil et réaction nucléale de Feulgen. Des études microscopiques sur coupe de 10 μ, après fixation au réactif de Flemming, ou a celui de Lindsay-Johnson et coloration à l'hématoxyline ferrique de Heindenhain, ou à la safranine anilinée de Benda, ont permis une étude fine des chromosomes.

Au stade zygotène et à la synapsis, les chromosomes sont très ténus et peu colorables. Leurs extrémités s'attirent entre elles au voisinage d'une

masse Feulgen-positive que nous interprétons comme l'hétérochromosome X. L'appariement se fait ainsi au cours d'un classique « stade en bouquet ».

Le stade diplotène de la première division méiotique permet de distinguer 19 chromosomes. Sept paires d'autosomes sont de taille à peu près identique; la huitième est sensiblement plus petite et peut se distinguer ainsi des autres. La neuvième paire est aisément reconnaissable par une taille relative double de celle des sept premières. Chacune des huit premières paires d'autosomes présente un seul chiasma. La neuvième montre toujours deux chiasmas très visibles au stade diplotène avant la phase de raccourcissement maximal (*fig.* 1 et 2).

L'hétérochromosome X a une taille voisine de celle d'un des moyens autosomes. Il se colore à la réaction de Feulgen avec la même intensité que ces derniers. Il est cependant facilement reconnaissable parce qu'il n'a pas d'homologue et qu'il occupe une place spéciale dans l'ensemble du phénomène de la division. Au cours de la prophase, il se trouve toujours au voisinage de la membrane nucléaire. Au cours de la métaphase, il reste excentrique. Avant la métaphase et pendant l'anaphase, il garde un retard notable avant de se diriger en entier dans un des spermatocytes de deuxième ordre (*fig.* 1, 2 et 3). Les autosomes sont toujours en co-orientation par rapport au fuseau achromatique. Ces faits montrent bien que la méiose est pré-réductionnelle chez *Gargara genistæ.* C'est d'ailleurs le cas général chez les Auchénorhynches.

Cette étude sur le caryotype de *Gargara genistæ* nous fait penser, en accord avec Menon, que le nombre chromosomique type des *Membracidæ* est de 21. Chez les espèces étudiées jusqu'ici et qui répondent à ce type, les chromosomes sont tous de taille voisine. Dans les trois espèces où le nombre diploïde est de 19 (*Leptocentrus substitutus* Walk, *Campylenchia curvata* Fabr. et *Gargara mixta* Buckt.), il existe une grande paire d'autosomes comme chez *Gargara genistæ.* On peut concevoir, toujours en accord avec Menon, que cette grande paire provient alors de la fusion de deux autosomes, ainsi que semble nous le prouver la présence de deux chiasmas au stade diplotène. Cette hypothèse d'un réarrangement structural dans la phylogenèse du groupe trouve un argument de valeur de plus dans le fait que chez *Vanduza arcuata* Say., le seul Membracide actuellement connu où $2\ N + X = 17$ chromosomes, il existe deux paires de gros autosomes [1].

(1) *Jour. Exp. Zool.*, 4, nº 4, 1907.
(2) *Arch. f. Zellforsch.*, 12, 1914.
(3) *Caryologia*, 8, nº 2, 1956.
(4) *Caryologia*, 11, nº 1, 1958.
(5) *Genetica*, 29, nºs 5-6, 1959.
(6) *Proc. Zool. Soc.*, 11, nº 1, 1958.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les effets du chloramphénicol sur la détermination embryonnaire de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un inhibiteur des synthèses protéiques, le chloramphénicol exerce des effets végétalisants sur le développement de l'œuf de *Paracentrotus lividus*. Cet agent augmente les effets végétalisants du lithium et diminue l'animalisation provoquée par un colorant polysulfonique, le bleu d'Evans.

La différenciation cellulaire impliquant l'élaboration de nouveaux types de protéines, des perturbations au niveau des synthèses protéiques peuvent être à l'origine des modifications de la détermination embryonnaire. Chez l'œuf d'Oursin, le développement peut être changé expérimentalement par des agents chimiques déterminés. C'est ainsi que le lithium (1) provoque l'extension des structures endomésodermiques (végétalisation) cependant que les dérivés polysulfoniques tels que le bleu d'Evans (2) par exemple favorisent l'extension des structures ectodermiques (animalisation).

Dans cette Note, nous examinerons les effets d'un inhibiteur des synthèses protéiques, le chloramphénicol (3) sur la différenciation de l'œuf de l'Oursin *Paracentrotus lividus*, ainsi que son influence sur les processus de l'animalisation et de la végétalisation.

Aux concentrations supérieures à 1 mg/ml, le chloramphénicol inhibe ou ralentit fortement la division de l'œuf de *Paracentrotus lividus*. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles qui sont nécessaires pour bloquer la division de l'œuf de l'Oursin *Arbacia* (4). Les anomalies de la segmentation sont nombreuses. Souvent, un seul des deux premiers blastomères se divise en une dizaine de cellules. Les blastomères binucléés sont également fréquents. Dans ces conditions un petit pourcentage d'œufs atteint le stade morula. Avec la diminution de la concentration le développement s'améliore, bien que la segmentation soit fortement ralentie. Par exemple, dans les solutions contenant 0,7 mg/ml de chloramphénicol, le développement s'arrête au stade blastula. Ces blastulas ne forment pas d'archentéron ni de touffe ciliée apicale; leurs parois sont minces et légèrement plus épaisses au pôle végétal. Elles possèdent des cellules mésenchymateuses mais elles sont dépourvues de spicules et de cellules pigmentaires. Ces embryons reposent au fond des cristallisoirs d'élevage et ils ne tardent pas à adhérer les uns aux autres en formant des groupes composés d'une dizaine d'individus ou même davantage. Dans ces groupes, on trouve tous les états intermédiaires entre l'adhérence simple par contact et la fusion complète des embryons avec coalescence des blastocèles. Les blastulas restent viables quelques jours en présence de chloramphénicol. Lorsque la lyse commence, ce sont généralement les cellules situées au

pôle animal qui sont atteintes les premières. Les œufs traités pendant une vingtaine d'heures seulement puis reportés, au stade blastula, dans l'eau de mer normale, sont capables de se différencier en larves végétalisées typiques. Ces larves sont constituées par une petite vésicule ectodermique à parois minces et une énorme vésicule endodermique à parois épaisses. Ces embryons possèdent de nombreuses cellules fortement pigmentées. Les concentrations de chloramphénicol de 0,9 à 0,7 mg/ml sont les plus favorables pour obtenir la végétalisation. Celle-ci peut encore être observée, bien qu'à un degré moindre, avec des concentrations plus faibles, de l'ordre de 0,5 mg/ml. La diminution de la concentration entraîne en outre une augmentation de la diversité des types d'embryons végétalisés.

En raison de ses effets propres sur la détermination embryonnaire, le chloramphénicol doit être capable de renforcer la végétalisation en présence de faibles quantités de lithium. Réciproquement l'animalisation provoquée par le bleu d'Evans doit être atténuée en présence de chloramphénicol. Nous avons effectivement observé que les œufs traités simultanément pendant 23 h par le chlorure de lithium (0,0065 M) et le chloramphénicol (0,3 mg/ml) se développent tous en larves fortement végétalisées, avec un volumineux endoderme complètement évaginé. Dans les cultures traitées pendant la même durée en présence de chlorure de lithium seul à la concentration 0,0065 M, 15 % seulement des larves atteignent un degré de végétalisation comparable à celui observé dans les cultures effectuées en présence de chloramphénicol et de chlorure de lithium. En faisant varier les concentrations de chloramphénicol nous avons constamment observé que cet agent renforce la végétalisation en présence de faibles concentrations de chlorure de lithium.

Le bleu d'Evans à la concentration 1/100 000 accentue l'épaississement ectodermique apical chez les gastrulas. Les embryons développés dans ces conditions présentent une symétrie radiale. Ils subissent un allongement caractéristique selon leur axe animal-végétal et l'archentéron occupe une position axiale. Les spicules sont nombreux et disposés en une couronne encerclant la base de l'archentéron. Chez les embryons traités simultanément et d'une façon permanente par le chloramphénicol (0,5 à 0,3 mg/ml) et le bleu d'Evans (1/100 000) on n'observe pas d'épaississement ectodermique apical. La différenciation de l'endoderme varie d'un embryon à l'autre. L'endoderme est parfois évaginé, parfois complètement invaginé, mais il est toujours volumineux et ses parois sont épaisses. Ces aspects sont caractéristiques de la végétalisation. Dans les cultures permanentes, le chloramphénicol supprime donc complètement les effets du bleu d'Evans. Ce phénomène s'observe aussi, bien que plus atténué, dans les embryons reportés dans l'eau de mer après un traitement de 23 h par le chloramphénicol (0,5 à 0,3 mg/ml) et le bleu d'Evans (1/100 000). On observe en effet que les larves à symétrie radiale sont moins typiques et moins fréquentes que dans les cultures traitées par le bleu d'Evans seul.

Par certaines particularités de ses effets, tels que l'inhibition de la division cellulaire et la formation de blastulas permanentes en cultures continues, le chloramphénicol peut être comparé à la phénazone dont nous avons montré récemment les effets végétalisants (5).

(1) C. Herbst, *Z. wiss. Zool.*, 55, 1892, p. 446-518.
(2) R. Lallier, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 30, 1957, p. 185-209.
(3) E. F. Gale et J. P. Folkes, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 493-498.
(4) E. E. Palincsar, *Biol. Bull.*, 119, 1960, p. 329.
(5) R. Lallier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1416.

HISTOLOGIE COMPARÉE. — *Caractéristiques histologiques du segment muqueux de l'appareil excréteur des Orthoptères.* Note de M. **Roger Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'existence, dans l'appareil excréteur des Orthoptères, de cellules particulières et différentes des cellules qui constituent la majeure partie du tube de Malpighi, a plusieurs fois été signalée (1), (2), sans qu'une interprétation valable ait été donnée à leur sujet. La nature muqueuse de leur produit de sécrétion a été reconnue chez quatre espèces (3), leurs particularités cytologiques étudiées chez *Locusta* (4), leur ultrastructure décrite chez *Gryllus* (5). Mais ces résultats étaient fragmentaires et il y avait lieu de rechercher si de tels mucocytes se rencontraient de façon constante chez les Orthoptères. 27 espèces (*voir* tableau), appartenant à 16 familles, ont été examinées à cet égard et les conclusions suivantes ont pu être dégagées.

Les mucocytes existent dans toutes les espèces examinées; leur présence n'est pas liée au sexe. Leurs caractères ne varient pas en fonction de l'âge : ils sont identiques chez la larve et chez l'imago d'une même espèce. Les conditions géographiques, latitude ou altitude, les conditions climatiques n'ont aucune influence sur leur répartition ni sur leurs particularités histologiques. Ils sont disséminés entre les autres cellules, sauf chez *Rhipipteryx* où ils forment des amas. Ils n'existent que dans une partie du segment moyen et dans le segment proximal des tubes de Malpighi; le « segment muqueux » n'est donc pas superposable à l'une des trois divisions classiques des tubes.

Certains caractères cytologiques des mucocytes sont communs à toutes les espèces : présence fréquente de deux noyaux, plus petits que ceux des cellules banales; cytoplasme riche en ribonucléines au début du cycle sécrétoire; absence de granules pigmentaires et d'urosphérites; absence des enzymes décelables dans les cellules banales voisines (phosphomonoestérases, aliestérases). Il faut souligner que les mucocytes sont toujours pourvus d'une bordure en brosse, plus basse que celle des cellules banales, mais que celle-ci se détache au moment du rejet du mucus.

D'autres caractères varient d'une famille à l'autre, en particulier la taille cellulaire et l'aspect du mucus. Ainsi les mucocytes sont très gros chez les *Acridoidea*, petits et polymorphes chez les *Grylloidea*, de taille intermédiaire dans les autres groupes. Après fixation au liquide de Carnoy, le mucus emplit toute la cellule chez les Cælifères, tandis qu'il est moins abondant et souvent localisé le long de travées cytoplasmiques entourant des vacuoles, chez les Ensifères.

Les caractères histochimiques du mucus sont, dans tous les cas, ceux des mucopolysaccharides acides; ils sont résumés dans le tableau. La

	BA.	APS.	Métachromasie. (1)	(2).	(3).	^{35}S.
ENSIFÈRES :						
1. Grylloidea :						
Gryllus bimaculatus De Geer.....	+	—	— (α)			
Nemobius sylvestris Bosc........	+	—	— (α)			
Gryllotalpa gryllotalpa L.......	+	—	— (α)			—
Eneoptera surinamensis De Geer..	+	—	— (α)			
2. Gryllacridoidea :						
Tachycines asynamorus Adelung.	+	—	+ (γ)	—	+	—
3. Tettigonioidea :						
Phaneroptera falcata Poda......	+	—	+ (γ)		+	
Conocephalus fuscus F..........	+	—	+ (γ)	—	+	
Tettigonia viridissima L.........	+	—	+ (γ)	—	+	—
» *cantans* Fuessly......	+	—	+ (γ)	—	+	
Pholidoptera griseoaptera De Geer....................	+	—	+ (γ)		+	
Metrioptera roeseli Hagenb.......	+	—	+ (γ)	—	+	—
Decticus verrucivorus L.........	+	—	+ (γ)	—	+	
Ephippiger ephippiger Fiebig....	+	—	+ (γ)	—	+	
CÆLIFÈRES :						
1. Tridactyloïdea :						
Rhipipteryx carbonaria Sauss...	+	+	+ (γ)	—	+	
2. Acridoïdea :						
Tetrix tenuicornis J. Sahlb......	+	+	+ (γ)	—	+	
Pyrgomorpha dispar Bol.......	+	+	+ (γ)	—	+	
Chrotogonus senegalensis Kr.....	+	+	+ (γ)	—	+	
Pamphagus elephas L..........	+	+	+ (γ)	—	+	
Anacridium ægyptium L........	+	+	+ (γ)	—	+	—
Podisma alpina Koll............	+	+	+ (γ)	—	+	
Schistocerca gregaria Forskal....	+	+	+ (γ)	—	+	—
Locusta migratoria L...........	+	+	+ (γ)	—	+	—
Œdipoda cærulescens L.........	+	+	+ (γ)	—	+	—
Truxalis nasutus L.............	+	+	+ (γ)	—	+	
Euthystira brachyptera Ocsk....	+	+	+ (γ)	—	+	
Stenobothrus lineatus Panz......	+	+	+ (γ)	—	+	
Omocestus ventralis Zett.........	+	+	+ (γ)	—	+	

BA, bleu alcian; APS, acide periodique-Schiff, après digestion du glycogène; métachromasie, au bleu de toluidine à pH 4,6 : (1) dans les conditions normales; (2) après 4 h de méthylation à 37 °C; (3) après méthylation suivie d'une saponification de 30 mn par KOH à 1 %; ^{35}S incorporation de radiosulfate de de sodium.

réaction à l'acide periodique-Schiff (APS) n'est positive que dans le sous-ordre des Cælifères; on sait que chez *Locusta* la réaction est donnée par la fraction glucidique du mucus ([4]). Chez les Ensifères, une réaction parfois positive est due à la présence de glycogène; après digestion enzymatique de ce composé, les mucocytes ne sont plus oxydables par l'acide periodique.

Une métachromasie de type γ est intense, à un pH supérieur à 3, chez les *Gryllacridoidea*, les *Tettigonioidea* et tous les Cælifères; par contre on obtient, aux mêmes valeurs du pH, la teinte α chez les *Grylloidea*. Les autres caractères histochimiques sont identiques dans toutes les familles : méthylation facile et réversible; impossibilité de réaliser l'incorporation de ^{35}S par les mucocytes, même dans les cas où ils présentent une forte métachromasie; matières minérales peu abondantes après microincinération. Ces caractères classent le produit de sécrétion du segment muqueux dans les mucopolysaccharides acides non sulfatés et non phosphatés, dont les fonctions acides peuvent être des carboxyles. Ces polysaccharides appartiennent ici à trois types différents, correspondant à trois ensembles de familles : chez les Cælifères, le mucus est peut-être estérifié par des groupements carboxyliques donnant la métachromasie, mais ne bloquant pas les fonctions oxydables par l'acide periodique; chez les *Gryllacridoidea* et les *Tettigonioidea*, les carboxyles donnent la métachromasie, mais bloquent aussi les fonctions oxydables; chez les *Grylloidea*, les fonctions oxydables sont saturées par des groupements qui ne rendent pas le mucus chromotrope.

En conclusion, il existe dans l'appareil excréteur de toutes les familles examinées un segment muqueux, dont certains caractères varient en fonction de la position systématique des familles. La présence d'une bordure en brosse fait penser que les mucocytes dérivent de cellules banales, ainsi que l'avait déjà suggéré Berkaloff (5); l'observation fréquente, dans de nombreuses espèces, de cellules banales élaborant un polysaccharide dans leur noyau et décrites sous le nom de « mucocytes B » chez *Locusta* (4), appuie ce point de vue. Ce segment muqueux est très constant chez les Cælifères; par contre, on peut observer, chez les Ensifères, des variations du nombre des mucocytes, parfois même leur absence. Le déterminisme de ces variations n'a pas encore été élucidé. Un cas extrême est réalisé chez les Chéleutoptères (3) et les Dictyoptères (2) chez lesquels les mucocytes sont rarissimes. Dans l'état actuel des connaissances, le segment muqueux n'est donc bien caractérisé que dans deux ordres d'Insectes, les Orthoptères et les Odonates (6).

(1) R. Chauvin, *Ann. Soc. ent. Fr.*, 110, 1941, p. 133-272.
(2) V. Mazzi et B. Bacetti, *Redia*, 42, 1957, p. 383-389.
(3) R. Martoja, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 81, nos 2-3, 1956, p. 172.
(4) R. Martoja, *Acta histochem.*, 6, 1959, p. 185-217.
(5) A. Berkaloff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2061.
(6) J. Gagnepain, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 81, nos 5-6, 1957, p. 395-410.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N. Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Oxygénation d'un fragment d'organe* in vitro : *principe de culture organotypique en suspension dans la phase liquide.* Note de MM. **Alexandre Petrovic** et **Alfred Heusner**, présentée par M. Léon Binet.

La culture organotypique en tant que méthode d'analyse quantitative de l'activité fonctionnelle des glandes endocrines exige l'emploi de milieux dont la composition chimique est aussi bien définie que possible et se présente sous forme d'un liquide homogène. Cette dernière condition n'a pas été réalisée à notre connaissance.

Les diverses méthodes de culture organotypique ont un caractère fondamental commun : l'explant est soit placé à la surface de séparation entre le milieu nutritif et la phase gazeuse [(1) à (4)], soit alternativement immergé et ramené au contact de l'air atmosphérique (technique du tube tournant). Cette façon de procéder peut paraître paradoxale si l'on se réfère aux conditions de vie normale dans l'organisme où les cellules baignent dans le milieu intérieur sans jamais être en contact avec de l'oxygène atmosphérique. La nécessité de cultiver les fragments d'organes à la surface de séparation air-liquide peut s'expliquer par certains caractères physiques du milieu de culture et dont les effets ne se font pas sentir *in vivo* en raison de la circulation sanguine : en effet, l'apport passif de l'oxygène devient insuffisant si la couche de liquide qui sépare l'explant de l'air atmosphérique dépasse une certaine épaisseur. Comme la quantité d'oxygène disponible dépend de la vitesse de pénétration de ce gaz dans la phase liquide et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le milieu de culture, la vitesse de diffusion est un facteur limitatif dès que la couche liquide atteint une certaine épaisseur. Si ce facteur est seul en cause, l'oxygénation continue du liquide nutritif doit permettre la culture d'un explant franchement immergé.

Méthode expérimentale. — Les expériences ont été réalisées de la façon suivante : les explants sont franchement immergés dans le liquide nutritif. Mais dans ce liquide on fait passer de l'oxygène. La cadence des bulles d'oxygène est telle que les mouvements du liquide qui en résultent entraînent doucement mais continuellement les explants qui ne s'accolent plus contre la paroi du récipient de culture. Le passage des bulles d'oxygène dans le liquide nutritif pose certains problèmes :

— l'oxygène doit être chimiquement et bactériologiquement pur;

— la tension de vapeur des bulles d'oxygène doit être en équilibre avec celle du milieu de culture pour éviter tout changement de concentration soit par évaporation, soit au contraire par apport d'eau;

— la forme et la fréquence des bulles doivent être adaptées à la quantité de liquide nutritif;

— enfin, dans certaines conditions, le passage des bulles d'oxygène entraîne la formation d'une mousse persistante qui surnage au-dessus du liquide nutritif.

Pour remplir et concilier ces différentes exigences, nous avons mis au point un dispositif dont nous donnerons une description détaillée ailleurs et qui repose sur le principe suivant : l'oxygène est produit par électrolyse, ce qui assure une parfaite pureté chimique et bactériologique en même temps qu'un contrôle facile du débit d'oxygène.

Résultats expérimentaux. — Nous avons cultivé pendant 3, 5 et 10 jours, 24 fragments de préhypophyse et 20 de thyroïde de Cobaye adulte sur milieu semi-synthétique avec ce dispositif. L'examen histologique en fin d'expérience montre que : 1° les explants sont complètement enveloppés d'une « membrane » unicellulaire ([5]) telle qu'elle caractérise une culture organotypique; 2° l'architecture de l'organe d'origine ainsi que les caractères cytologiques fondamentaux sont conservés même au centre des explants, bien que le volume d'un fragment soit au moins quatre fois supérieur au volume maximal des fragments cultivés par les méthodes classiques.

Du point de vue physiologique, ces expériences montrent que des fragments d'organe supportent parfaitement une pression partielle d'oxygène élevée dans le milieu de culture.

Conclusions. — Le maintien en suspension dans un milieu liquide continuellement réoxygéné de fragments d'organe permet la culture d'explants plus volumineux que par les méthodes classiques. L'avantage d'un milieu de culture liquide — sans plasma ni gélose — offre de nouvelles possibilités en culture organotypique. Ce procédé de culture facilite l'étude biologique et biochimique du milieu de culture et permet la perfusion.

([1]) H. B. FELL, *Arch. exper. Zellforschung, besonders Gewebezüchtung (Explantation)* 7, 1928, p. 69.

([2]) P. J. GAILLARD, *Methods in medical research*, 4, 1951, p. 241.

([3]) E. WOLFF et K. HAFFEN, *Texas Reports on Biology and Medicine*, 10, 1952, p. 463.

([4]) P. N. MARTINOVITCH, *Exp. Cell Res.*, 4, 1953, p. 490.

([5]) Discussion sur l'importance de la membrane unicellulaire, *in* A. PETROVIC, *Thèse Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1961 (sous presse).

(*Institut de Physiologie de la Faculté de Médecine* et *Institut de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Accroissement, après ablation du cervelet, d'activités corticales spontanées et évoquées.* Note de MM. **Jean Massion**, **Gilbert Lelord** et **Pierre Angaut**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de ces dernières années, diverses études ont montré la variété des projections qui, du cervelet, parviennent au cortex cérébral (1), (2), (3), (4), (5). Certaines ont en outre mis en évidence des modifications apportées aux réponses évoquées corticales par des excitations localisées du cortex cérébelleux (3), (4), (5) qui peuvent entraîner selon les cas des effets excitateurs ou inhibiteurs. Il était donc intéressant de rechercher les actions d'ablations totales ou partielles de cette structure sur les activités de certaines régions du cortex cérébral. Nous présentons ici les effets de l'ablation totale du cervelet sur divers types d'activités corticales évoquées et spontanées.

Nous avons utilisé 15 chats, anesthésiés au chloralose à raison de 80 mg/kg par voie intraveineuse et paralysés au flaxédil, et dérivé l'activité spontanée des aires corticales motrice, somato-sensorielle et marginale antérieure ainsi que les activités évoquées par la stimulation somatique dans les aires primaires (S I et S II), dans certaines aires associatives (point marginal antérieur, points suprasylviens antérieur et postérieur) et dans l'aire motrice en avant du sillon cruciforme.

Après cérébellectomie, l'activité spontanée s'accroît notablement au niveau des aires motrice, sensorielle et marginale antérieure. Pour les activités évoquées, nous avons observé les résultats suivants (*voir* aussi *figure*).

a. L'amplitude de la réponse primaire (S I) augmente considérablement (en moyenne 135 %). Cet accroissement, observé dans tous les cas, caractérise aussi bien la phase positive du potentiel évoqué que sa phase négative prolongée.

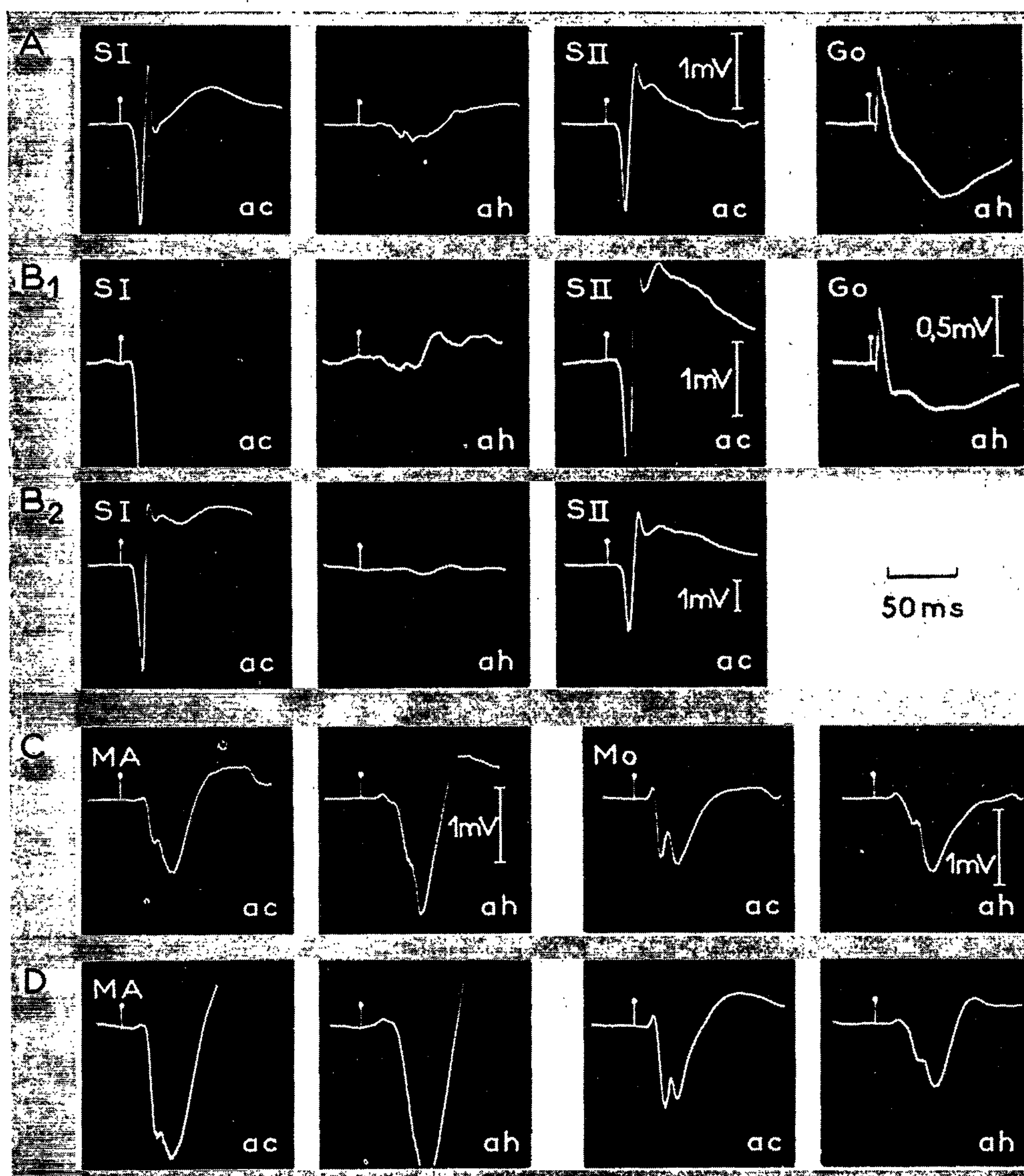
b. La réponse de l'aire S II subit généralement une augmentation parallèle à celle de la réponse primaire.

c. Les réponses de type associatif, recueillies au niveau des points marginal antérieur et suprasylviens, subissent une augmentation d'amplitude très marquée qui, au niveau du point marginal antérieur, atteint 94 % en moyenne.

d. Les réponses de l'aire motrice, dérivées en avant du sillon cruciforme, peuvent parfois être accrues, mais cet effet est inconstant.

e. Contrairement à la réponse corticale primaire, la réponse recueillie à la surface du noyau de Goll n'est pas influencée par l'ablation du cervelet.

De ces expériences il ressort donc que l'activité spontanée corticale et les activités évoquées de type primaire secondaire et associatif sont soumises, chez l'animal anesthésié au chloralose, à un contrôle tonique



Comparaison de réponses corticales de différents types
et de la réponse du noyau de Goll avant et après cérébellectomie.

A : Avant cérébellectomie; réponses évoquées à la stimulation des membres antérieurs contralatéral (ac) et homolatéral (ah) dans les aires primaire (S I) et secondaire (S II), et à la surface du noyau de Goll (Go).

B 1 : Mêmes réponses observées à même amplification après cérébellectomie.

B 2 : Mêmes réponses observées à amplification réduite.

C : Avant cérébellectomie; réponses évoquées de l'aire associative de la partie antérieure du gyrus marginalis (MA) et de l'aire motrice sigmoïdienne antérieure (Mo).

D : Mêmes réponses observées à même amplification après cérébellectomie.

d'origine cérébelleuse et de nature inhibitrice, et que cette action du cervelet ne se manifeste pas au niveau du relais bulbaire de la voie primaire. Nous ne pouvons préciser actuellement si ce contrôle cérébelleux s'exerce directement à l'étage cortical ou au contraire à un niveau sous-cortical.

(1) E. HENNEMAN, P. M. COOKE et R. S. SNIDER, *A. Res. Nerv. Ment. Dis., Proc.*, 30, 1952, p. 317.

(2) B. K. ARNAND, C. L. MALHOTRA, BALDEY SINGH et S. DUA, *J. Neurophysiol.*, 22, 1959, p. 452.

(3) M. STERIADE et N. STOUPEL, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 12, 1960, p. 119.

(4) N. STOUPEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2137.

(5) K. L. CASEY et A. L. TOWE, *J. Physiol.*, 158, 1961, p. 339.

(*Maîtrise de Conférences de Psychophysiologie* et *Centre d'Études de Physiologie nerveuse, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.*)

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du froid sur le taux de tréhalose contenu dans les embryons de* Bombyx mori. Note (*) de Mlle **Janine Dutrieu**, présentée par M. Louis Fage.

Le tréhalose est, aux côtés du glycogène et du glucose, un des principaux glucides du métabolisme des Arthropodes, particulièrement des Insectes. Il semble d'ailleurs que son rôle ne se limite pas à cet embranchement du règne animal : dernièrement Geigy, Weinmann et Wyatt (6) ont montré que le tréhalose ajouté à des cultures de *Trypanosoma gambiense* et de *T. rhodesiense* qui avaient perdu leur pouvoir infestant, leur redonnait ce pouvoir : aussi les auteurs ont émis l'hypothèse que le tréhalose du tube digestif de *Glossina* n'était sans doute pas étranger à l'accomplissement du cycle évolutif du parasite.

Le tréhalose existe en petite quantité chez l'embryon de *Bombyx mori* pendant certaines périodes de son développement [J. Dutrieu (5)]. Il a été caractérisé par chromatographie sur papier sur le résidu d'évaporation d'extraits alcooliques, résidus eux-mêmes soumis à une courte hydrolyse acide et à une destruction alcaline; ces opérations permettent d'éliminer les glucides autres que le tréhalose : ce dernier, étant un sucre non réducteur et assez difficilement hydrolysable, n'est pas révélé d'une façon sensible par les révélateurs usuels des oses : aussi a-t-il été révélé par la méthode déjà utilisée pour sa caractérisation dans l'œuf d'*Artemia* [J. Dutrieu (4)]. La méthode de dosage a été décrite dans une précédente publication [J. Dutrieu (5)].

Taux du tréhalose pendant le développement normal :

Chez l'œuf à développement direct, nous avons vu (5) que le taux de tréhalose, nul à la ponte, augmentait ensuite pour atteindre son maximum (15 ‰) au début du virage précédent l'éclosion et décroître à l'éclosion.

Chez l'œuf à diapause : il n'y a de tréhalose ni à la ponte, ni en pré-diapause, ni en diapause (pendant l'estivage). Les résultats concernant les œufs en hivernage ne seront complets qu'au printemps prochain. Cependant on peut déjà penser qu'ils ne seront pas négatifs.

En effet, de très nombreux résultats ont pu être obtenus sur des œufs en post-diapause, provenant d'un établissement séricicole. A leur arrivée au laboratoire, ils avaient repris leur développement depuis 24 à 48 h. Ce fait n'a pas permis d'avoir le taux de tréhalose à la fin de l'hivernage.

A l'arrivée au laboratoire, le taux de tréhalose était, selon les lots de 9 à 11 ‰. Ce taux s'abaisse pendant le premier tiers du développement jusqu'à 4 à 5 ‰, puis remonte pour présenter un clocher de 18 à 20 ‰ en début de virage et redescendre légèrement avant l'éclosion (10 à 12 ‰). La chute observée au moment de la reprise du développement est extrêmement nette.

Action du froid. — Une grande partie de la graine arrivée au laboratoire était placée à 4° afin de stopper le développement. On pouvait penser que

la composition des œufs resterait semblable à elle-même : des dosages ultérieurs ont montré au contraire une légère augmentation du tréhalose, le taux passant de 10 à 13 °/oo par exemple.

Des expériences systématiques d'alternance de haute (23°) et de basse (4°) température ont montré que le froid avait la propriété d'élever le taux de tréhalose des embryons.

Exemple : des œufs ayant séjourné 2 jours à 23° ne contiennent que 7 °/oo de tréhalose; après un séjour de 15 jours à 4°, ils en contiennent 18 °/oo; des œufs de 3 à 4 jours qui en contiennent 5 °/oo, en contiennent 10 à 12 °/oo après 7 jours à 4°; enfin des œufs de 7 jours qui en contiennent 16 °/oo, en contiennent 25 à 28 °/oo après 13 jours à 4°. Replacés à 23°, ces œufs, si leur développement n'est pas trop avancé, présentent une légère chute du tréhalose, qui précède une remontée au moment du virage.

Le tréhalose paraît augmenter sous l'action du froid d'autant plus que l'embryon en contient déjà, c'est-à-dire qu'il est capable d'en faire la synthèse, ou encore incapable de l'utiliser.

Dans les œufs à développement direct, on retrouve le même phénomène.

Dans les œufs à diapause, au contraire, qu'ils soient à la ponte, en prédiapause ou en début d'estivage, le froid n'a aucune action : le tréhalose reste absent. Il reste à déterminer si le froid, intervenant après une période suffisamment longue d'estivage, est capable ou bien de faire apparaître le tréhalose, ou bien seulement d'en élever le taux.

Jusqu'à quel point la présence de tréhalose est-elle physiologique et non pas anormale? En effet, à un taux très élevé de tréhalose provenant d'un long séjour à basse température, paraît correspondre un faible pourcentage d'éclosion : des œufs restés quatre mois à 4°, contiennent 22 °/oo de tréhalose; replacés à 26°, le taux s'abaisse à 11 °/oo, comme dans les cas normaux : les embryons évoluent d'abord normalement et virent; mais la chenille parfaitement formée dans sa coque ne peut éclore et meurt rapidement : des mesures de consommation d'oxygène montrent que pendant la période de chute du taux de tréhalose, la respiration est pratiquement nulle; puis elle augmente d'abord légèrement, ensuite brutalement pour atteindre son maximum au virage : à partir de ce moment, les chenilles mourant successivement dans leur coque, la consommation d'oxygène et le taux de tréhalose descendent progressivement.

Activité tréhalasique. — Quel serait le rôle du froid? Sans soute agit-il en bloquant une partie seulement des enzymes; aussi, à tout hasard, ai-je mesuré l'activité tréhalasique. Les embryons jeunes, même ceux qui à 23° accusent une chute importante de leur taux de tréhalose, ont une activité tréhalasique nulle, ou en tout cas non perceptible dans les conditions de l'expérience. Une activité tréhalasique n'apparaît qu'au moment du virage et de l'éclosion, qui correspondent également à un métabolisme actif du tréhalose. Aussi, il semble bien qu'il faille faire une nette différence entre le métabolisme du tréhalose apparaissant sous l'action du froid et celui intervenant à une température normale en fin de développement. Le froid

n'en est d'ailleurs pas moins important puisqu'il est le seul facteur capable de rompre la diapause.

Le froid aurait-il le rôle d'orienter le métabolisme des glucides vers la synthèse du tréhalose, ou encore en empêcherait-il l'utilisation, provoquant ainsi un stockage? Il ne semble pas que ce soit un cas général. Chez *Carausius morosus*, l'œuf à la ponte ne contient pas de tréhalose; ce glucide apparaît ensuite et, un mois avant l'éclosion, l'œuf en contient 2 à 2,5 °/oo; avant l'éclosion le taux moyen est de 3 °/oo, soit en tenant compte de la coque, un taux de 6 °/oo environ dans le jeune phasme; ce dernier après l'éclosion n'en contient que 2,7 à 3 °/oo. Le froid n'a aucune action sur le taux du tréhalose.

Lorsqu'ils seront complets, les résultats obtenus sur le métabolisme du tréhalose chez *Bombyx mori* devront être comparés avec ceux obtenus par Chino (1), (2), (3) sur le métabolisme des glucides. Cet auteur a montré qu'au moment de l'entrée en diapause, le glycogène disparaît et est converti en glycérol et sorbitol. Le séjour au froid a pour rôle de reconstituer le stock de glycogène : plus le taux en est élevé, plus le pourcentage d'éclosions ultérieures est élevé.

Il est évident que le froid joue un rôle de premier plan sur le métabolisme des glucides de *Bombyx mori*.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) *Embryologia Jap.*, 3, n° 4, 1957, p. 295-316.
(2) *J. Insect Physiol.*, 2, 1958, p. 1-12.
(3) *J. Insect Physiol.*, 5, n° 1, 1960, p. 1-15.
(4) *Arch. Zool. exp. gén.*, 99, n° 1, 1960, p. 1-133.
(5) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 347.
(6) *Acta Trop.*, 16, n° 3, 1959, Misc., p. 255-262.

(Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Premiers résultats de culture combinée* in vitro *d'hypophyse et d'hypothalamus, dans le but d'en apprécier la sécrétion de prolactine.* Note (*) de M. **Jean-Lambert Pasteels**, présentée par M. Robert Courrier.

Après 12 jours de culture d'hypophyses de Rat *in vitro*, nous avons joint aux explants un fragment d'éminence médiane dans la moitié des cas, un fragment de même volume de cortex cérébral dans l'autre moitié. Le produit de sécrétion des cultures combinées avec hypothalamus stimule moins vivement le jabot de pigeon que celui des cultures en présence de cortex. Le tissu hypothalamique a donc inhibé la sécrétion de prolactine par l'hypophyse *in vitro*. Comme il n'existe aucun contact direct entre le tissu nerveux et le tissu hypophysaire, nous pouvons affirmer en outre que cette inhibition s'exerce par voie neurohumorale.

Dans une Note précédente, nous avons décrit la sécrétion de prolactine par l'hypophyse *in vitro* [1]. Au fur et à mesure que la culture se prolonge, cette sécrétion croît, elle apparaît donc comme une propriété autonome de l'hypophyse. Depuis, de nouvelles expériences nous ont permis de confirmer ces résultats. Reconnaissons toutefois que l'autonomie de la sécrétion de prolactine n'en était pas pour autant démontrée de manière absolue. En effet, le milieu de culture que nous avons utilisé contient 25 % de sérum de cheval : il ne peut être considéré *a priori* comme exempt de médiateurs hypothalamo-hypophysaires. Deux types d'expériences pourraient nous fournir une démonstration formelle : soit la culture d'antéhypophyse en un milieu rigoureusement dépourvu d'hormones, soit au contraire l'addition, à des cultures telles que nous les avons réalisées, du facteur hypothalamique. La seconde solution nous a paru la plus séduisante, car plus proche de la physiologie normale.

Nous avons étudié dans ce but la sécrétion de 24 explants cultivés ou non en présence d'hypothalamus et provenant de trois hypophyses de rats mâles de trois mois. Nous les avons cultivés sur plasma de coq coagulé, en goutte pendante, dans un milieu composé de 25 % de sérum de cheval, 5 % d'extrait d'embryon de poulet et 70 % de tyrode. Chaque culture est constituée de trois fragments, provenant chacun d'une hypophyse différente, et placés dans la même goutte de milieu. Le renouvellement de celui-ci, son prélèvement pour y doser la prolactine ont déjà été décrits [1].

Nos résultats précédents nous permettent d'affirmer qu'au 12e jour de culture, les explants sécrètent des quantités appréciables de prolactine. C'est à ce stade que nous avons ajouté un explant d'éminence médiane à la moitié des cultures, et un fragment de cortex temporal de même volume à l'autre moitié. Deux jours plus tard, le milieu est administré à des pigeons mâles de la même manière que lors de nos expériences antérieures. Cette fois cependant, les pigeons sont injectés des deux côtés,

de manière à pouvoir comparer chez chacun les sécrétions des deux catégories de cultures.

Du côté injecté de la sécrétion des cultures combinées d'antéhypophyse et de cortex cérébral, le diamètre de la zone épaissie du jabot est de $26,94 \pm 1,25$ mm. Le produit de cultures en présence d'éminence médiane ne provoque plus qu'une réponse de $22,11 \pm 0,66$ mm (dans les deux cas, $n = 9$). L'analyse statistique (blocs casualisés) nous révèle que cette différence est hautement significative : $F = 22,6^*$ (F 1 % = 11,26; F 1 ‰ = 25,42).

Source de variation.	Somme des carrés.	D. L.	Carré moyen.	F.
Éminence médiane v. s. cortex	105,13	1	105,13	22,6*
Individus	106,365	8	13,3	–
Erreur	37,24	8	4,655	–
TOTAUX	248,735	17		

Cette action inhibitrice sur la sécrétion de prolactine n'est pas due à un ralentissement de la croissance des explants. Au contraire, l'addition de tissu nerveux aux cultures a été suivie d'une forte accélération de la croissance épithéliale périphérique aussi bien en présence d'éminence médiane que de cortex. Dans les deux cas, les cellules ε prédominent largement dans les voiles épithéliaux ([2]); les mitoses y sont très fréquentes. Toutefois l'abondance de leurs grains érythrosinophiles nous a paru moindre dans des cultures avec éminence médiane que dans des cultures en présence de cortex.

Guillemin ([3]), ([4]) a démontré que l'hypophyse *in vitro* perd son pouvoir corticotrope, mais qu'elle l'acquiert à nouveau si on lui fournit des fragments ou des extraits d'hypothalamus. Il s'agit ici d'un mécanisme de même type, mais qui fonctionne en sens inverse : l'hypothalamus assure l'inhibition de la sécrétion de prolactine, cette dernière paraissant une activité autonome de l'antéhypophyse. Comme il n'existe aucun point de contact, dans nos expériences, entre le tissu hypophysaire et le tissu nerveux, nous pouvons affirmer en outre que l'inhibition de la sécrétion de prolactine se fait par voie neuro-humorale.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

([1]) J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2140.
([2]) J. L. PASTEELS et J. MULNARD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1985.
([3]) R. GUILLEMIN et B. ROSENBERG, *Endocrinol.*, 57, 1955, p. 599.
([4]) R. GUILLEMIN, W. R. HEARN, W. R. CHEEK et D. E. HOUSHOLDER, *Endocrinol.*, 60, 1957, p. 488.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine*, 97, *rue aux Laines, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets chromatiques de l'ablation des pédoncules oculaires chez* Hippolyte varians *Leach* (*Crustacé Décapode*). Note de Mlle **Colette Chassard**, présentée par M. Louis Fage.

L'ablation des pédoncules oculaires chez *Hippolyte varians* provoque des réactions physiologiques intenses modifiant la nature du pigment et sa répartition; l'état chromatique final est constant et indépendant du type coloré initial.

L'existence de deux types de répartition des chromatophores chez *Hippolyte varians* a permis de définir deux livrées caractéristiques de cette espèce. Le *type uniforme* correspond à une pigmentation totale et régulière due à des chromatophores de même catégorie; le *type hétérogène* montre des zones déterminées de pigmentation dense due à des chromatophores de catégories différentes (mono ou polychromatiques) alternant avec des zones translucides entièrement dépourvues de pigment. Nous avons montré ([1]) que la transformation d'un type en l'autre se réalise par adaptation chromatique de l'animal au milieu.

Parallèlement à cette étude limitée aux faits d'observation, il devenait nécessaire de réaliser l'ablation des pédoncules oculaires, source importante d'hormone chromactive, pour tenter de déceler le type chromatique fondamental.

Chez *Leander serratus* que nous pouvons choisir comme exemple de faits observés chez les Carididés ([2]), l'ablation des pédoncules oculaires a pour conséquence immédiate un étalement irréversible de chromatophores, expression d'un blocage de toute capacité ultérieure de mouvement pigmentaire à l'intérieur de la cellule.

Chez *Hippolyte varians*, l'ablation des pédoncules oculaires a été réalisée sur des animaux appartenant aux deux types ci-dessus décrits et de couleurs choisies à dessein différentes :

1° Sur des animaux du *type hétérogène* et de couleur brun rouge (pigments rouge et blanc pouvant être soit isolés, soit associés dans le même chromatophore), l'ablation des pédoncules oculaires provoque un étalement maximal des deux pigments tel que les chromatophores ne sont plus individualisables 10 jours après l'opération et constituent des plaques très pigmentées alternant avec les aires translucides préexistantes.

2° Sur des animaux du *type uniforme* et de couleur verte (chromatophores bichromes montrant un pigment vert très étalé et un pigment rouge très concentré presque invisible) l'ablation des pédoncules oculaires provoque le déclenchement d'une série de réactions pigmentaires qui, en 15 jours, réalisent la transformation d'un uniforme vert en un hétérogène brun rouge. Les phénomènes observés sont dissociables dans le temps et dans l'espace. On assite d'abord à la disparition des chromatophores

bichromes existants, mais de façon inverse pigments qui pour les deux les composent. En effet, tandis que le pigment vert se concentre au maximum jusqu'à n'être plus visible, le pigment rouge s'étale totalement puis semble disparaître; à ce stade (10 jours après l'opération), les animaux montrent à l'œil nu un corps transparent. Dans une phase ultérieure, on voit apparaître progressivement autour du tube digestif et de la chaîne nerveuse des chromatophores blancs et rouges qui s'étalent ensuite en plaques denses en certaines régions du corps et notamment au niveau de la nageoire caudale. Enfin, rien ne permet plus de distinguer ces animaux de ceux appartenant à la série hétérogène et qui ont été privés de pédoncules oculaires.

La comparaison de ces deux séries d'expériences montre que, quel que soit le type (hétérogène ou uniforme) et la couleur (verte ou rouge) de l'animal opéré, l'ablation des pédoncules oculaires provoque toujours un étalement des pigments rouge et blanc qui, s'ils ne préexistaient pas, se forment, tandis que, parallèlement, le pigment vert se concentre jusqu'à disparaître; l'ensemble de ces processus aboutit à la réalisation d'un même *type hétérogène brun rouge.*

Conclusion. — Ces faits mettent en évidence chez *Hippolyte varians* la prédominance d'un seul type de répartition des chromatophores, correspondant au *type hétérogène* : état permanent éventuellement modifiable en un type uniforme par adaptation chromatique sous contrôle des hormones pédonculaires.

On retrouve ici les observations faites chez *Leander serratus* (étalement du pigment) mais il s'y ajoute une succession de phénomènes importants dissociables grâce à la lenteur de leur déroulement. En effet, la destruction et la synthèse du pigment d'une part, les modifications de la répartition des chromatophores d'autre part, ne sont possibles que grâce à une action hormonale puissante; l'amplitude de ces transformations évoque celle des faits de chromatisme morphologique.

(1) C. Chassard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2406.
(2) D. B. Carlisle et F. G. W. Knowles, *Endocrine control in Crustaceans*, Cambridge University Press, 1959.

(*Station biologique de Roscoff*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les glandes de mue de* Calotermes flavicollis *F.* (*Insecte Isoptère*). Note (*) de Mme **Henriette Herlant-Meewis** et M. **Jacques M. Pasteels** (1), présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La glande de mue est décrite chez les larves de *Calotermes*; elle dégénère rapidement chez les imagos, mais persiste cependant de façon certaine chez les soldats qui peuvent donc être considérés comme des larves permanentes.

Les glandes de mue ou glandes ventrales de *Calotermes flavicollis* sont formées de cordons cellulaires situés dans la tête de part et d'autre du tube digestif. Elles prennent appui sur un muscle qui s'insère, en arrière, sur l'articulation de la tête et du cou et, en avant, sur le tube digestif à la hauteur des corps cardiaques. Il s'agit probablement des muscles *dilatatores pharyngis posteriores laterales* d'Holmgren (2). Elles ne se limitent pas à cette localisation, elles peuvent remonter le long des parois de l'aorte très près des corps allates et cardiaques et longer, sur une petite distance, un tronc trachéen qui passe sous le muscle. Elles sont cependant peu dispersées. Cazal (3) les a vues, mais les a prises pour des centres d'élaboration de cellules sanguines.

L'aspect histologique de ces glandes varie d'une larve à l'autre en relation sans doute avec leur fonctionnement et l'époque de l'intermue à laquelle les larves ont été fixées. Dans certains cas, le cytoplasme est dense mais peu abondant, dans d'autres, au contraire, il est très dilaté et vacuolaire; la glande prend alors plus ou moins l'aspect du tissu adipeux; les cellules restent cependant toujours plus petites que dans le corps gras.

Les glandes de mue dégénèrent dès avant la mue imaginale; on trouve déjà des noyaux en pycnose chez les nymphes à longs fourreaux alaires proches de cette mue; chez les jeunes ailés, pratiquement tous les noyaux sont pycnotiques; chez les sexués imaginaux et néoténiques fonctionnels, les glandes disparaissent complètement. Les soldats, bien qu'incapables de muer, possèdent les glandes ventrales. Elles sont peu développées, semblent inactives, mais ne sont nullement dégénérées. Lors de la transformation d'une larve en soldat, la partie postérieure de la tête se développe considérablement, la position du complexe rétro-cérébral ne change pratiquement pas, mais les deux muscles supportant les glandes de mue se sont fortement allongés. De ce fait, les cellules de celles-ci sont plus éparpillées, souvent même elles sont étirées dans le sens des fibres musculaires. A cause de cet éparpillement et de l'aplatissement de certaines cellules, les glandes ventrales des soldats paraissent à première vue moins développées qu'elles ne le sont.

Wigglesworth (4) a montré que, chez *Rhodnius prolixus*, deux facteurs sont nécessaires pour provoquer la dégénérescence des glandes de mue :

1° les larves doivent avoir passé une intermue entière en l'absence d'hormone juvénile ce qui provoque la métamorphose; 2° un facteur humoral émis au moment de la dernière mue peut, dans ce cas, provoquer la dégénérescence des glandes ventrales. Chez les soldats de *Calotermes*, au moins la première condition n'est pas remplie puisque Lüscher (5) a montré que l'implantation de corpora allata actifs provoque la transformation en soldat. Il n'est peut-être pas inutile de rappeler ici que Wigglesworth (4) a obtenu par greffe de corpora allata de *Periplaneta* dans une larve de *Rhodnius* du stade 5, un individu d'apparence larvaire mais incapable de muer et qui possédait des glandes de mue dans lesquelles aucune activité sécrétoire n'était visible. La persistance de la glande de mue chez les soldats est très importante pour la compréhension de cette caste chez les Termites. Pflugfelder (6) est le seul à avoir signalé ce fait chez *Microcerotermes*; il en a conclu que le soldat demeure à un stade larvaire. Mais Noirot (7) a suggéré que la dégénérescence de la glande de mue pourrait être simplement plus tardive chez le soldat que chez le sexué.

De notre côté, nous avons observé d'une part, chez le sexué, la disparition de cette glande dès avant la mue imaginale, d'autre part son maintien chez les soldats de *Calotermes* même après cinq mois. Pour ces raisons, nous pensons que la persistance de cette glande est bien une caractéristique des soldats.

L'absence de différenciation imaginale, de maturation complète des gonades et la présence de la glande de mue sont autant de caractères qui permettent de considérer les soldats comme des larves permanentes. Il est d'ailleurs intéressant de constater que les gonades des soldats évoluent d'une manière analogue à celles des larves permanentes obtenues chez *Locusta migratoria* par ablation des glandes ventrales. Chez *Locusta*, les ovaires des larves permanentes du stade 5 (stade préimaginal) n'ont qu'une croissance limitée, puis dégénèrent (8). Ceci est également vrai pour les soldats de *Calotermes* où la dégénérescence semble cependant plus rapide (9). Chez les Insectes, la maturation sexuelle semble ne pouvoir se faire qu'après une mue particulière (mue imaginale ou néoténique chez les Termites) et les soldats sont définitivement stériles parce qu'ils ne peuvent plus muer ainsi que l'a suggéré Noirot (7).

Il reste à savoir pourquoi les soldats ne muent plus. Seule l'expérience pourra décider s'il s'agit d'une carence de la glande ventrale ou des phénomènes neurosécrétoires qui l'activent, ou bien encore d'un manque de sensibilité éventuel du réacteur, c'est-à-dire l'épiderme.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) Stagiaire de recherches au F. N. R. S.

(2) N. HOLMGREN, *Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handlingar*, 44, 1909.

(3) P. CAZAL, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, supplément 32, 1948.

(4) W. B. WIGGLESWORTH, *J. Exp. Biol.*, 32, 1955, p. 485.
(5) M. LÜSCHER, *Revue Suisse de Zool.*, 65, 1958, p. 372.
(6) O. PFLUGFEIDER, *Biol. Zentralblatt.*, 66, 1947, p. 211.
(7) CH. NOIROT, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 17, 1955, p. 399.
(8) M. C. STRICH-HALBWACHS, *J. Insects Physiol.*, 1, 1958, p. 346.
(9) E. STELLA, *Atti. R. Acc. Naz. Lincei*, 7, 1938, p. 1.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e* et *Laboratoire de Zoologie systématique et de Biologie animale, Université Libre de Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Données sur la neurosécrétion protocérébrale et mise en évidence de glandes céphaliques chez* Scutigerella pagesi *Jupeau* (*Myriadope, Symphyle*). Note de Mme **Lisianne Juberthie-Jupeau**, transmise par M. Albert Vandel.

Mise en évidence par des colorations électives de cellules neurosécrétrices protocérébrales chez *Scutigerella pagesi*, et du cheminement d'une partie de la neurosécrétion vers une glande céphalique qui semble homologue de formations connues dans d'autres groupes d'Arthropodes, telles que les glandes cérébrales des Chilopodes et celles des Diplopodes, la glande du sinus et les *corpora cardiaca*.

Si de nombreux groupes d'Arthropodes ont fait l'objet d'investigations, parfois multiples, en ce qui concerne la neurosécrétion cérébrale et les connexions des cellules neurosécrétrices, les Symphyles n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune recherche dans ce domaine.

Les animaux étudiés sont des aldultes de *Scutigella pagesi*; ils ont été fixés par les liquides de Bouin, de Maximow et de Carnoy, inclus à la paraffine, et débités en coupes sériées transversales, sagittales et frontales de 7,5 μ d'épaisseur. L'étude anatomique de la tête a été faite après coloration à l'hémalun-picro-indigocarmin, à l'hématoxyline ferrique de Heidenhain-érythrosine, et après la réaction nucléale de Feulgen-Rossenbeck suivie d'une coloration de fond au picro-indigocarmin; les structures nerveuses ont été étudiées au moyen d'imprégnations argentiques selon la méthode de Holmes (1947) après fixation au Carnoy; pour l'étude de la neurosécrétion, ont été utilisées l'hématoxyline chromique-phloxine selon Gomori (1941) et dans une plus large mesure la fuchsine paraldéhyde selon Gabe (1953); les ribonucléines pyroninophiles ont été recherchées au vert de méthyle-pyronine.

Le cerveau des Symphyles est constitué d'un protocérébron, d'un deutocérébron et d'un tritocérébron situés les uns au-dessus des autres. Chez *Sc. pagesi* le protocérébron présente vers l'avant un lobe médian, et de chaque côté quatre lobes, soit, d'avant en arrière, un lobe frontal, un latéral, un postérieur et un nucal.

Les méthodes électives de coloration de la neurosécrétion ont permis la mise en évidence de cellules neurosécrétrices protocérébrales. Celles-ci sont situées dans l'écorce ganglionnaire et forment plusieurs amas symétriques par rapport au plan sagittal; il en existe ainsi, de chaque côté, un dans le lobe latéral, un dans le lobe postérieur et deux dans le lobe nucal; dans chacun de ces derniers il existe, en particulier, une dizaine de cellules neurosécrétrices situées au contact du lobe postérieur.

Dans l'ensemble, les cellules neurosécrétrices sont grossièrement piriformes. Le noyau, sphérique, a un diamètre à peine supérieur à celui des neurones banaux; la chromatine très peu dense est régulièrement répartie

et il existe un nucléole petit mais net. Le cytoplasme renferme souvent de fines granulations ayant une affinité très nette pour la fuschine paraldéhyde après oxydation permanganique en milieu acide; il se teinte parfois de façon énergique et uniforme soit par la fuchsine paraldéhyde, soit par l'hématoxyline chromique; l'ergastoplasme est moins dense que dans les neurones banaux. Le fonctionnement de ces divers éléments ne semble pas synchrone et il est possible de reconnaître des cellules vidées de leur produit de neurosécrétion.

Au voisinage de chaque groupe de cellules neurosécrétrices nucales (1), situé près du lobe postérieur, il est possible d'observer le départ d'un nerf contenant des granules de neurosécrétion. Ce nerf traverse le neuropile dans un plan sensiblement transversal en décrivant un premier arc de cercle à convexité latérale puis un second moins accentué que le précédent et de sens opposé; il quitte le protocérébron, face ventrale, au niveau d'une crête située sensiblement dans le prolongement de la face latéro-externe des lobes nucaux. Ce nerf est bien visible dans son trajet extra-ganglionnaire après coloration argentique, et facilement identifiable après coloration par la fuchsine paraldéhyde grâce aux nombreux grains et flaques de neurosécrétion qu'il renferme. Il se dirige ventralement et après avoir contourné la partie postérieure de l'apophyse hypopharyngienne face latéro-externe, se rend à une formation en croissant que nous appelons glande céphalique. Il existe ainsi deux glandes céphaliques, disposées symétriquement par rapport au plan médian, en arrière des saccules des reins des premières maxilles, entre les circonvolutions du labyrinthe. Par sa face latéro-interne chaque glande touche un épaississement de la paroi de l'artère céphalique qui encapuchonne le saccule correspondant. La plus grande partie de la glande apparaît toujours dépourvue de noyaux après les techniques utilisées; chez quelques individus, il existe, cependant, un à trois noyaux dans la région de pénétration du nerf, le reste de la glande en étant dépourvu. De ce fait, cet organe est très peu apparent sur coupes colorées par les méthodes histologiques générales; par contre, il est facile à observer, après fixation aqueuse, grâce aux techniques électives mettant en évidence le produit de neurosécrétion. Cet organe renferme en effet de nombreuses flaques que la fuchsine paraldéhyde colore en un violet plus ou moins intense; à côté de ces flaques colorées il en existe d'autres sans affinité pour ce colorant; l'hématoxyline chromique de la méthode de Gomori colore certaines flaques en bleu noir, d'autres en gris bleu, tandis que certaines, par contre, se teintent faiblement par le phloxine. Les colorations argentiques permettent de distinguer de fibres nerveuses à l'intérieur de la glande et des formations argentaffines de forme variables qui sont vraisemblablement des terminaisons nerveuses.

En conclusion, il existe donc chez *Sc. pagesi* comme chez les autres Arthropodes examinés à ce point de vue, des cellules neurosécrétrices protocérébrales dont la sécrétion quitte le cerveau le long d'un nerf et

gagne des organes où, au moins temporairement, elle s'accumule. Par leur innervations, ces organes sont homologues des glandes cérébrales des Chilipodes (2) et de celles de Diplopodes (3), des *corpora cardiaca* des Insectes, de la glande du sinus des Crustacés, et d'organes variés signalés chez les Arachnides (4), (5). Les glandes céphaliques renferment au moins deux types de produit, l'un à affinités pour la fuchsine paraldéhyde et l'hématoxyline chromique, l'autre sans affinités pour ces colorants. Il est à noter qu'en dehors de quelques cellules observées au voisinage de l'entrée du nerf protocérébral chez certains individus, cet organe ne possède pas de cellules propres décelables par les moyens que nous avons mis en œuvre; sa structure est donc un peu différente de celle des glandes décrites chez les autres Myriapodes.

Si la nature des glandes céphaliques permet leur homologation avec les formations des autres groupes déjà cités, il reste bien entendu que seule l'expérimentation prouverait la validité de ce rapprochement.

(1) Les connexions des autres cellules neurosécrétrices feront l'objet d'un travail ultérieur.

(2) M. GABE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1430.

(3) M. GABE, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 828.

(4) M. GABE, *Arch. Anat. Micr.*, 44, 1955, p. 351-383.

(5) R. LEGENDRE, *Ann. Sc. nat., Zool.*, 1959, p. 339-473.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

CARDIOLOGIE. — *De l'évaluation de la tension artérielle de l'artère pulmonaire par une méthode non sanglante : la cinédensigraphie photoélectrique.* Note (*) de M. **Maurice Marchal** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Depuis l'application des méthodes de Cournand au cathétérisme du cœur, l'importance de la recherche de l'hypertension dans le domaine de la petite circulation est admise par tous les auteurs.

Le cathétérisme n'est cependant pas exempt d'inconvénients. La recherche d'une méthode non sanglante paraît donc légitime. C'est ce que nous avons fait dès 1947 (1) mais c'est à Cournand, Coblentz et collaborateurs que revient le mérite d'avoir mis en évidence le retard de la contraction ventriculaire droite par rapport à la contraction ventriculaire gauche, dans les cas d'hypertension de la petite circulation (juillet 1948) (2).

La prolongation du temps ventriculaire droit est due à la nécessité pour ce ventricule d'arriver par sa contraction propre à produire une tension suffisamment élevée pour atteindre et vaincre la tension maximale qui règne dans l'artère pulmonaire.

« Cette augmentation de la durée de la contraction isométrique est donc due à l'hypertension dans la petite circulation ». Dans un cas de *patent ductus arteriosus* avant l'opération, il fallait 0,030 s pour élever la pression dans le ventricule droit à 36 mm Hg. Après l'opération, le temps n'était plus que de 0,010 s pour une élévation de pression de 1 à 5 mm Hg » (Cournand et Coblentz).

Il semble donc bien établi que l'*augmentation de la durée de la contraction isométrique du ventricule droit accompagne l'hypertension pulmonaire, d'où précession ventriculaire gauche anormale.*

C'est pour cela que nous avons cherché depuis longtemps déjà à enregistrer et à préciser cette augmentation de la durée de la contraction isométrique en utilisant la cinédensigraphie photoélectrique.

Le malade est placé dans le rayonnement X et deux cellules photoélectriques sensibles aux rayons X enregistrent les contractions en même temps que l'électrocardiogramme (3).

Engstrom, Kjellberg, Dusaillant, Luisada, Magistretti et plus récemment Kubat et Heckmann ont recherché la prolongation du temps de la contraction auriculaire ou ventriculaire. Les auteurs arrivent à des conclusions contradictoires.

Nous estimons que ces contradictions sont dues : soit aux défauts inhérents aux appareils, soit à un enregistrement et à une interprétation défectueux. Dans une autre Note (4) nous indiquons les conditions requises pour un enregistrement précis.

Souvent les courbes sont difficiles à lire, du fait de leur forme, nous en donnons un exemple et le moyen de vaincre ces difficultés. Nous nous sommes attachés à créer une méthode précise qui permet d'éviter ces inconvénients.

Technique d'enregistrement. — Il faut enregistrer de préférence l'aorte au niveau de la crosse en position de face, là où elle est fixée et où son expansion peut être enregistrée par un rayonnement parallèle au grand axe du cylindre aortique, donc *perpendiculaire à l'expansion.* L'enregistrement de la pulsatilité pulmonaire doit également être fait dans des conditions bien précises. En effet, de face, on risque d'avoir une transmission des branches hilaires qui peuvent influencer par leur ombre la cellule photoélectrique.

Dans ce cas, la chronologie est déformée et inexacte par excès. Il est donc préférable d'enregistrer le tronc de l'artère pulmonaire en position oblique antérieure droite légère à 15° environ, le champ est alors libre

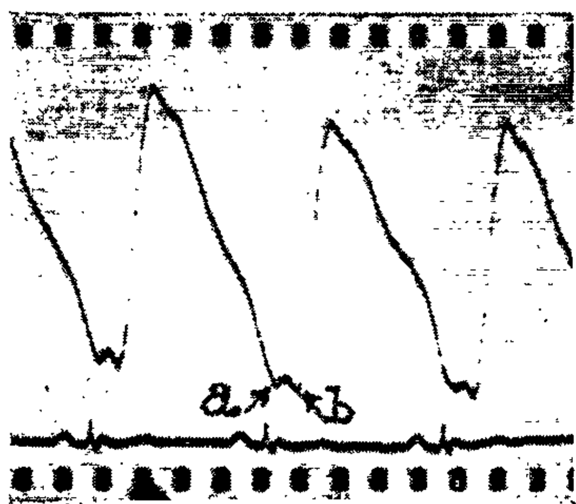


Fig. 1.

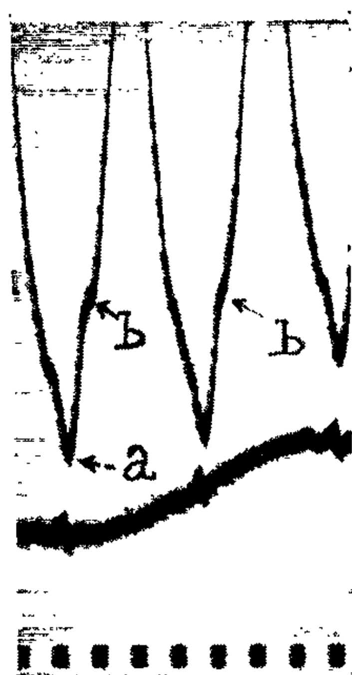


Fig. 2.

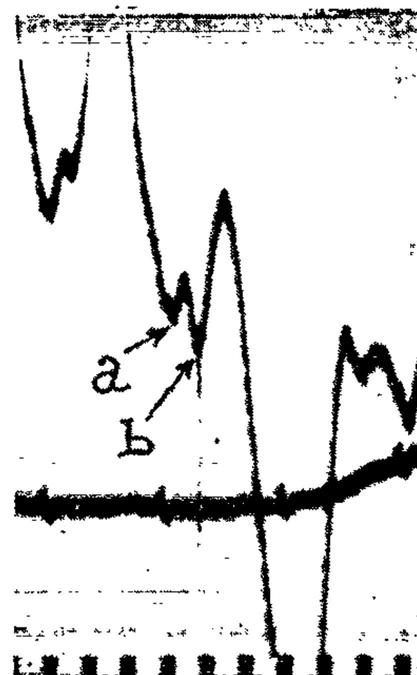


Fig. 3.

de toutes les ombres parasites des gros vaisseaux hilaires et le rayonnement X est perpendiculaire au sens de l'expansion. On peut enregistrer en inspiration ou en expiration.

Notre expérience nous montre qu'il est préférable de choisir l'*apnée expiratoire moyenne* qui donne de meilleures courbes pulsatiles. Il faut enregistrer à grande et petite amplitude, mais il faut calculer l'amplitude *réelle* du battement vasculaire d'après la courbe densigraphique obtenue.

Ceci n'est pas possible avec l'électrokymographie mais cela se fait facilement avec notre dispositif cinédensigraphique qui présente un système d'étalonnage automatique ([5]). Il y a des cas dans lesquels l'hypertension pulmonaire n'est pas apparente. Il faut donc essayer de la mettre en évidence par un effort musculaire ou par d'autres moyens. Nous utilisons couramment le « step-test » selon la méthode classique mais, dans ce cas, il y a un raccourcissement du temps global de la contraction cardiaque

dont il faut tenir compte dans les calculs de chronologie. Il est préférable d'essayer de provoquer une surcharge ventriculaire droite en plaçant le malade en position de Trendelenburg. On peut aussi utiliser comme nous le faisons couramment, la méthode de Valsalva (expiration forcée) selon notre technique de Valsalva stabilisée avec contrôle manométrique (1947) ou l'épreuve de Muller. Dans la pratique, ces manœuvres sont souvent inutiles car on voit, dès le début de l'enregistrement, que la précession ventriculaire droite normale a disparu et que le ventricule droit a un retard très net sur le ventricule gauche. Si ce premier essai ne donne pas de résultat valable, nous utilisons alors ces méthodes spéciales. Ces techniques ainsi réglées nous ont donné des résultats satisfaisants dans près de 60 cas examinés avec notre élève Jimenez-Rueda. Ces malades venaient, soit du service de R. Kourilsky (hôpital Saint-Antoine), soit du service de Y. Bouvrain (hôpital Lariboisière).

Interprétation des courbes cinédensigraphiques artérielles (*fig.* 1, 2 et 3). — Ceci est le temps principal de notre méthode.

Le début d'expansion de l'artère (l'aorte ou l'artère pulmonaire) correspond à l'accident ρ_2 (M. Marchal, 1950).

Cet accident correspond à la fin de la contraction isométrique du ventricule et au début de sa contraction isotonique.

Ce début n'est pas toujours aussi facile à trouver que dans le densigramme de l'artère pulmonaire de la figure 1 où il se place en *b* (l'accident *a* correspond à la fermeture des valvules auriculo-ventriculaires.

Dans le tracé de l'artère pulmonaire d'un autre malade (*fig.* 2), on serait tenté de placer le début d'expansion de l'artère en *a*, pourtant il est en *b*. Nous le prouvons en enregistrant le malade *pendant* qu'il respire d'un petit coup sec. Nous obtenons le densigramme de la figure 3. On voit sur celle-ci que l'accident *b* presque invisible sur la figure 2 devient très apparent et le calcul R — *b* en centièmes de seconde (c'est-à-dire R — ρ_2) devient facile. Nous avons trouvé cette méthode, très importante pour le calcul de la chronologie, grâce à la confrontation de nos densigrammes avec les résultats du cathétérisme. Ainsi les contradictions des auteurs s'expliquent et ce test rend toute sa valeur à la méthode.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 394.

(2) COBLENTZ, COURNANT et coll., *British Heart Journal*, vol. 11, n° 1, 1949, p. 1 à 22.

(3) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 973.

(4) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 254, 1962, à (paraître).

(5) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 158.

BIOLOGIE. — *Sur la métamorphose et le déterminisme du sexe du Cirripède* Scalpellum scalpellum *Leach.* Note (*) de M. **André Veillet**, présentée par M. Louis Fage.

Les Cirripèdes présentent une grande variété dans le mode de reproduction. En effet, les formes libres comprennent les espèces hermaphrodites avec ou sans mâles nains et des espèces femelles avec mâles complémentaires; chez les formes parasites, les Rhizocéphales, le mâle est réduit à une spermatogenèse logée ou non dans un réceptacle, le « pseudotesticule » de la femelle considérée, à tort, comme hermaphrodite.

Le problème se pose alors, quand il existe des mâles nains ou complémentaires, de savoir s'il se forme deux sortes de larves, les unes donnant la forme hermaphrodite ou femelle, les autres le mâle nain ou complémentaire, ou s'il n'y a qu'une seule sorte de larves, le sexe étant déterminé par le lieu de fixation.

Je me suis proposé de résoudre ce problème en étudiant la métamorphose du Cirripède hermaphrodite à mâles nains le plus commun de nos côtes, *Scalpellum scalpellum* Leach. Les recherches ont été poursuivies sporadiquement de 1941 à 1959, à Sète (matériel expédié vivant de l'Institut océanographique de Monaco), à la Station biologique de Roscoff et à Nancy (matériel expédié vivant de la Station biologique de Kristineberg (Suède), ou récolté avec les pêcheurs de Coquilles Saint-Jacques de Grandcamp (Calvados). Les *Scalpellum* nourris avec des Artémies vivantes pondent et incubent en captivité et les larves dépourvues de bouche s'élèvent assez facilement.

Les larves passent par trois stades nauplius et se transforment en cypris pourvues d'un œil nauplien et de deux yeux composés latéraux. Au bout de quelques jours, la cypris se fixe par ses antennes placées jointives sur le support; la sécrétion blanchâtre des glandes cémentaires les englue et les soude au support. Une mue se prépare alors dont les différentes phases sont repérées par le déplacement de l'œil nauplien de la région dorsale vers la région ventrale et par l'apparition des plaques primordiales blanches. L'exuvie rejetée est formée des deux moitiés (qui se séparent), de la carapace bivalve de la cypris et d'un ensemble comprenant les appendices thoraciques, l'abdomen et la région ventrale de la tête à laquelle sont attachés les reliquats des deux yeux composés; l'exuvie des antennules reste engluée dans le ciment sécrété. La larve qui, avant de se fixer, était parfaitement transparente, s'opacifie progressivement et les plaques primordiales apparaissent. Les jeunes hermaphrodites se reconnaissent à leurs cinq plaques; ils croissent rapidement tandis que les jeunes mâles caractérisés par leur forme globuleuse et leur quatre petites plaques ne se développent que très peu.

J'ai essayé de distinguer deux catégories de larves, sans succès. Toutes les cypris d'une même ponte se ressemblent et, bien que leur taille varie, il est impossible de les partager en deux lots distincts; de même, les appendices ne présentent aucune différence d'une larve à l'autre. Le sexe des larves ne se distingue qu'au moment de la métamorphose, à l'apparition des plaques primordiales.

Cependant, les larves se métamorphosent en hermaphrodites ou en mâles, quel que soit le lieu de fixation. Alors que dans la nature on ne trouve de mâles nains qu'en un endroit bien localisé, au bord de l'ouverture palléale, en élevage, les larves se métamorphosent en mâles sur le verre des cristallisoirs, sur des hydraires ou sur des Scalpellum aldutes, mais jamais à l'emplacement habituel. Les larves qui se métamorphosent en hermaphrodites se fixent aussi de la même façon, en particulier sur des *Scalpellum* aldutes. Il semble donc prouvé, contrairement à ce que pensait H.G. Callan ([1]), qu'une ponte de *Scalpellum scalpellum* contient des larves hermaphrodites et des larves mâles et que leur sort est indépendant du mode de fixation. Pour le moment, les métamorphoses observées sont peu nombreuses et ne permettent pas de donner avec certitude le pourcentage des deux sortes de larves.

Les faits observés confirment les résultats de L. Kuhnert ([2]) qui a montré que chez le Cirripède Acrothoracique femelle à mâle nain *Alcippe lampas* Hancock, la moitié des larves, par ailleurs toutes semblables, se métamorphosent en femelles sur des fragments de coquilles. Elle n'a pu malheureusement obtenir la métamorphose des larves mâles. Ces faits confirment les observations de F.H. Stewart ([3]) qui, chez *Scalpellum squamuliferum* Weltner, femelle à mâle nain, a constaté que les cypris ♂ sont plus petites que les cypris ♀, mais ses mesures, peu nombreuses, n'ont, du point de vue statistique, qu'une valeur limitée. Enfin, on sait que chez les Rhizocéphales il existe deux sortes de larves se distinguant ou non par leur taille, comme je l'ai montré ([4]), ([5]), ([6]), ou par leur forme et le nombre de chromosomes comme l'a prouvé R. Yanagimachi ([7]). Il est donc probable que chez tous les Cirripèdes à mâles nains ou complémentaires il existe deux sortes de larves et que leur sort est fixé avant la fécondation.

(*) Séance du 4 décembre 1961.
([1]) *Nature*, 148, 1941, p. 258.
([2]) *Z. Morph. Okol.*, 29, 1934, p. 45-78.
([3]) *Mem. Ind. Mus. Calcutta*, 3, 1911, p. 33-51.
([4]) *Bull. Inst. Océan. Monaco*, n° 841, 1943, p. 1-4.
([5]) *Ann. Inst. Océan. Monaco*, 22, 1945, p. 193-340.
([6]) *Bull. Soc. Sc. Nancy*, 1960, p. 90-93.
([7]) *Biol. Bull.*, 120, n° 2, 1961, p. 272-283.

(Institut de Biologie, Faculté des Sciences, Nancy.)

BIOLOGIE. — *Structures et mécanismes liés à l'autotomie chez les Phasmes. Le niveau d'autotomie.* Note (*) de M. **Bernard Possompès**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au niveau de la membrane articulaire unissant trochanter et fémur, des modifications de structure cuticulaire entraînent une ankylose de l'articulation et la formation d'une zone de fracture.

Des excitations de natures diverses portées sur le fémur d'une patte de Phasme entraînent une rupture de l'appendice en une région définie constituée par l'articulation ankylosée du trochanter et du fémur. Ce pouvoir d'autotomie est lié à des dispositions morphologiques particulières localisées au niveau de la base des pattes où il se manifeste. Nos connaissances actuelles sur les structures mises en jeu remontent à 1905, date de parution du Mémoire classique de Bordage (1) dont les schémas figurent seuls dans les traités.

Dirigeant l'exécution de Diplômes d'Études supérieures (Leroy, 1957; Jusforgues, 1960), j'ai observé l'existence de modifications cuticulaires et de spécialisations musculaires non encore décrites, semble-t-il, et qui

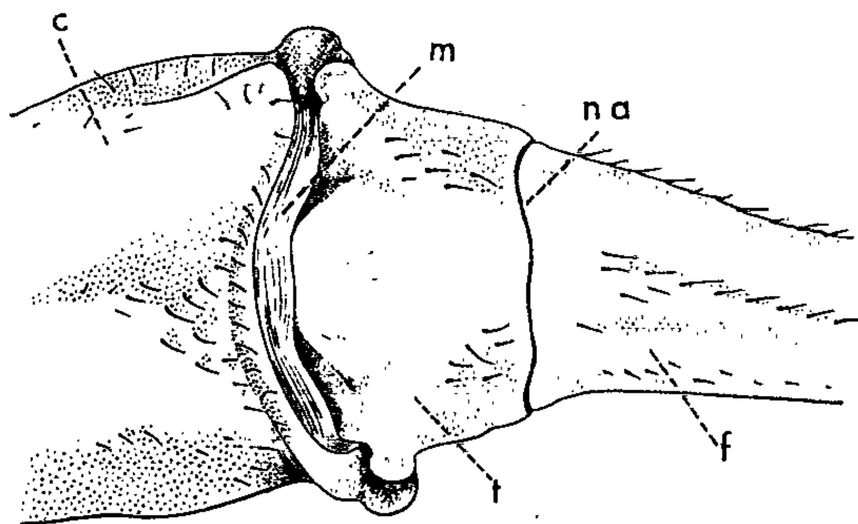


Fig. 1. — *Carausius morosus.* Vue ventrale de la base d'une patte métathoracique. c, coxa; f, fémur; m, membrane articulaire; na, niveau d'autotomie; t, trochanter.

réalisent un appareil assurant l'amputation spontanée réflexe. Des quatre espèces étudiées, *Carausius morosus* Br, *Sipyloidea sipylus* W., *Clitumnus extradentatus* Br et *Eurycnema herculeana* Ch., en raison de l'uniformité d'ensemble des faits constatés, seules les deux premières seront évoquées.

Au niveau d'autotomie (*fig.* 1), la cuticule se signale extérieurement comme une étroite ligne continue brun foncé s'intercalant entre trochanter et fémur, ligne contrastant avec les autres limites articulaires du membre comportant condyles et membranes typiques. La cuticule présente à cet endroit des caractères remarquables dus, de toute évidence, à une activité locale spéciale de l'épiderme sécréteur.

L'endocuticule y est affectée d'une réduction d'épaisseur nettement sensible chez *C. morosus* (*fig.* 2), très importante et conduisant régulièrement à sa presque complète disparition chez *S. sipylus.* L'exocuticule

s'y interrompt en apparence et fait place à une zone circulaire de couleur jaune ambré qui, sur coupe longitudinale, forme un pentagone allongé sur deux côtés et subdivisé par un méat plus ou moins marqué d'orientation transversale par rapport à l'axe de la patte.

L'épiderme sous-jacent se singularise par la présence de noyaux allongés disposés parallèlement et contraste, chez les deux espèces, avec l'épiderme général constitué de cellules à noyaux arrondis.

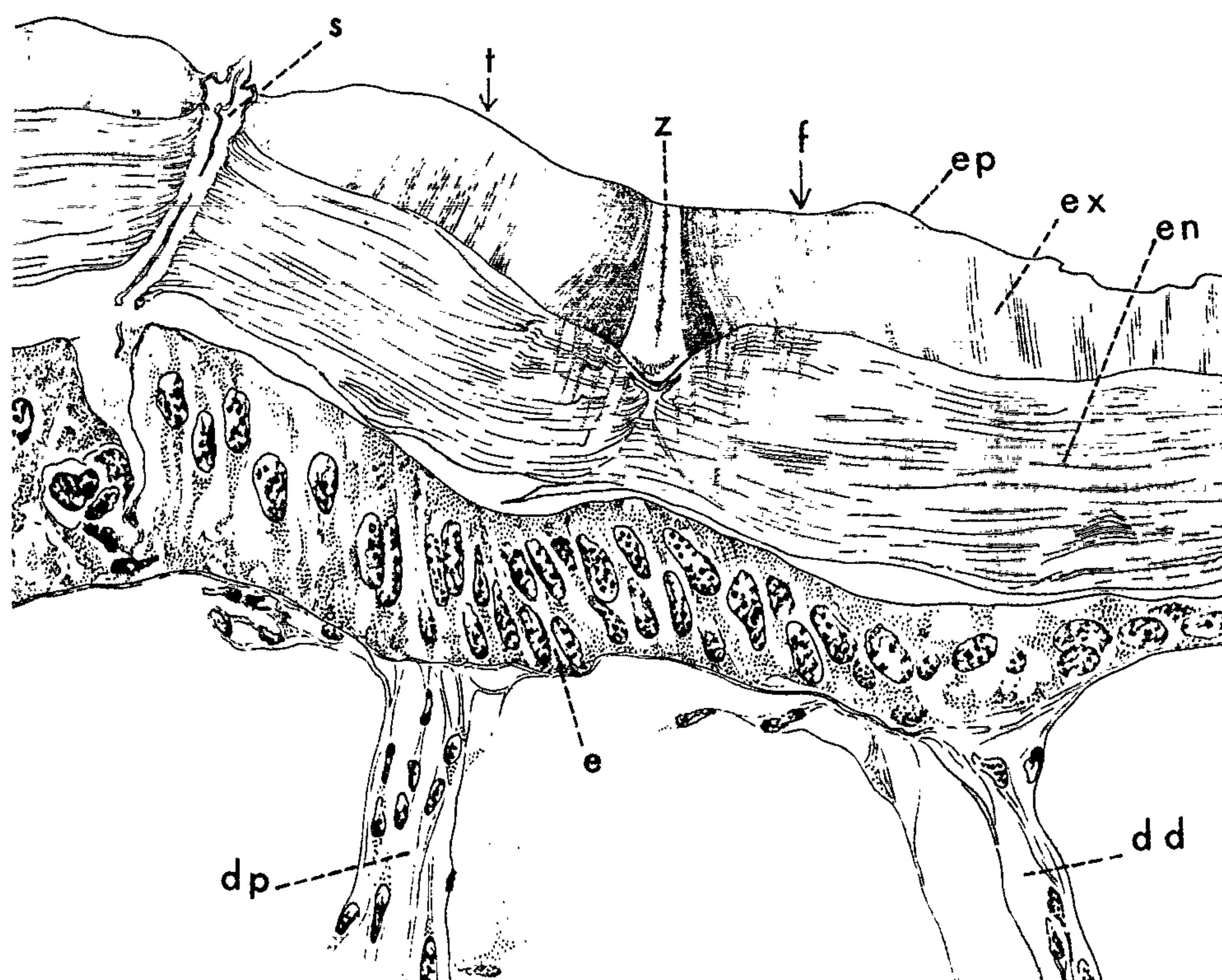


Fig. 2. — *Carausius morosus*. Coupe longitudinale des téguments au niveau d'autotomie. dd, diaphragme distal; dp, diaphragme proximal; e, épiderme; en, endocuticule; ep, épicuticule; ex, exocuticule; *f*, fémur; s, sensille; t, trochanter; z, zone de fracture.

Cette spécialisation articulaire s'étend sur tout le pourtour de la patte et constitue une zone de fracture entre les deux segments disjoints au terme de l'autotomie. L'amincissement beaucoup plus considérable de l'endocuticule chez *S. sipylus* explique sans doute la plus grande régularité et la plus grande facilité d'abandon de la patte par cet insecte. *C. morosus* est très fréquemment rebelle à toute manœuvre destinée à susciter l'autotomie.

La nature chimique de la région jaune ambré marquant une apparente solution de continuité de l'exocuticule n'a pu être encore déterminée.

Sa signification morphologique suggère diverses hypothèses :

1° S'agit-il d'une région exocuticulaire modifiée, plus dure, plus sclérotisée et susceptible de casser sous l'effet d'une traction ?

2° L'exocuticule s'y interrompt-elle, faisant place à une formation particulière par sa constitution et ses propriétés mécaniques ?

3° Il paraît plus vraisemblable de voir dans le niveau d'autotomie une spécialisation de la membrane articulaire primitive, dépourvue d'exocuticule, unissant trochanter et fémur encore mobiles l'un par rapport à l'autre. Une telle interprétation attribuerait l'ankylose à un épaississement de l'épicuticule et à une plicature de celle-ci en deux nappes juxtaposées le long du méat transversal. Ce raccourcissement de l'articulation initiale désormais figée se traduirait ainsi par la présence de la ceinture cuticulaire susceptible de se rompre sous l'effet d'une force dont l'origine fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 4 décembre 1961.
(1) *Bull. Sc. Fr. Belg.*, 39, 1905, p. 307-454.

(*Laboratoire de zoologie Faculté des Sciences, 9, quai St. Bernard, Paris 5e.*)

BIOLOGIE. — *Nouvelles expériences d'ablation du ganglion frontal chez le Ver à soie.* Note de MM. **Sylvain Cavallin** et **Jean-Jacques Bounhiol**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il avait été démontré antérieurement (1938) [1] que des chenilles peuvent sans suppression de la nymphose, être privées de ganglion frontal, après leur dernière mue, un jour plus tôt que celles privées de cerveau : les deux opérations entraînant le jeûne définitif.

Une méthode d'alimentation post-opératoire à la sonde a récemment permis [2] de décérébrer des Vers à soie trois jours plus tôt qu'en 1938. La même méthode appliquée aux vers privés de ganglion frontal n'a pas donné de résultats décisifs. Mais grâce à une légère modification de la voie chirurgicale apportée par Cavallin, un certain nombre d'opérés ont pu s'alimenter spontanément.

Résultats. — Les 72 opérés peuvent se grouper en trois catégories :

1° 35 vers ont été opérés 1, 2 et 3 jours après leur dernière mue; alimentation *ad libitum* jusqu'à l'opération. Tous sont morts à l'état larvaire et les survies ont été respectivement de 7, 10, 11 à 12 jours après l'opération, que les vers se soient alimentés spontanément un peu, ou qu'ils aient été nourris à la sonde.

2° 23 vers ont été opérés 4 et 5 jours après la dernière mue : les 11 vers inappétents, nourris à la sonde sont morts au bout de 11 jours. Parmi les 12 vers qui se sont alimentés spontanément plus ou moins, 8 sont morts dans les mêmes délais de 11 jours mais 3 ont un peu filé et sont morts à l'état de nymphes, un peu imparfaites, non dépouillées.

3° 14 vers ont été opérés 6 et 7 jours après la dernière mue. Aucun n'a absorbé de nourriture : ils avaient atteint la période d'alimentation facultative. Cinq sont morts à l'état larvaire 7 à 11 jours après l'opération; six ont filé, un est mort à l'état de prénymphe, deux autres ont réalisé la métamorphose complète et atteint l'état de papillon.

Ainsi : pour les vers restant à jeun après l'opération, on retrouve, compte tenu des époques des élevages, l'âge minimal critique établi en 1938 : 6 à 7 jours après la dernière mue. On retrouve la possibilité pour les nymphes dépourvues de ganglion frontal de devenir papillon. Des expériences antérieures (1951) [3] ayant établi que le cerveau déclenche la mue nymphale 7 à 8 jours après la dernière mue et la mue imaginale 12 à 13 jours après cette même dernière mue, on peut déduire des résultats précédents que cette deuxième stimulation de la mue ne nécessite pas la présence de ganglion frontal.

D'autre part :

a. si la première et la deuxième catégories d'opérés (précoces) montrent que l'opération n'entraîne pas obligatoirement l'inappétence et le jeûne, la première prouve, comme les expériences d'alimentation forcée sur jeûneurs stricts, que le ver acquiert dans les trois premiers jours des matériaux irremplaçables par la mixture nutritive employée non seulement qualitativement mais même quantitativement car des ingestions spontanées, mais restreintes, de mûrier comme celles pratiquées par les opérés qui ont de l'appétit, sont incapables de combler de déficit. Peut-être s'agit-il d'une substance s'éliminant trop vite pour que de petits repas en permettent la rétention suffisante.

b. en éliminant l'influence du jeûne post-opératoire, par l'ingestion forcée pour les décérébrés, ou par technique chirurgicale appropriée pour les frontalectomisés, on observe toujours un décalage du même ordre (un jour) entre les âges pré-opératoires minimaux permettant la nymphose.

Il semble que ce fait dépende d'un phénomène physiologique important peut-être en relation avec un fait anatomique anciennement établi : des fibres afférentes existant dans le nerf récurrent traversent le ganglion frontal pour aboutir au tritocerebron. Dans la chaîne des processus conduisant à la métamorphose, le ganglion frontal serait un maillon précédant le cerveau qui recevrait de lui, avant le quatrième jour du dernier âge, une stimulation déclenchant l'activité neurosécrétrice qui provoque l'émission de l'hormone de mue par la glande thoracique de Toyama.

(1) J. J. Bounhiol, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 773.
(2) J. J. Bounhiol et S. Cavallin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3884.
(3) J. J. Bounhiol, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 671.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Faculté des Sciences, 151, *cours de la Marne, Bordeaux.*)

BIOLOGIE. — *La succession des différentes formes mâles au cours de la périodomorphose chez le Diplopode* Tachypodoiulus albipes *C. L. Koch.* Note de M. **François Sahli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous exposons ici quelques résultats relatifs au cycle des mâles de *Tachypodoiulus albipes*, obtenus à la suite de recherches effectuées depuis quelques années sur la périodomorphose et le développement post-embryonnaire de certains Iulides.

La notion même de mâle intercalaire et de périodomorphose est due à K. W. Verhoeff. Elle a été introduite dans la littérature à la fin du siècle dernier pour désigner des mâles particuliers, hypothétiquement intercalés par cet auteur entre le dernier stade larvaire et le stade adulte. Une telle succession, reprise à tort par C. Attems et H. W. Brolemann s'est révélée tout à fait erronée. Par la suite K. W. Verhoeff ira jusqu'à admettre l'existence de deux stades intercalaires successifs, intercalés comme précédemment. Ce n'est qu'en 1923 (1) qu'il établit une succession du type ♂ ad.-Sch. ♂ (2) et en 1925 (3) il considère le stade intercalaire comme un stade intercalé entre deux stades adultes; il niera d'ailleurs par la suite une succession de deux mâles intercalaires, Sch. ♂-Sch. ♂.

Dans une Note précédente (4) nous avons nous-même évoqué cette question et signalé pour les *Tachypodoiulus albipes* C. L. Koch de Sarre un cycle comparable à celui décrit par K. W. Verhoeff en 1925 et pour les *T. albipes* des Hautes-Pyrénées, la succession, niée par K. W. Verhoeff, du type ♂ ad.-Sch. ♂-Sch. ♂-♂ ad., voire ♂ ad.-Sch. ♂-Sch. ♂-Sch. ♂. Autrement dit, un mâle intercalaire peut après exuviation se transformer en un autre mâle intercalaire (et même recommencer). De son côté, R. Halkka (5) a pu établir ce fait chez *Schizophyllum sabulosum* L.

Nos recherches ont été effectuées sur des *Tachypodoiulus albipes* de trois provenances différentes : bordure des Schwarzwälder (Sarre), bordure du Morvan et Hautes-Pyrénées.

D'une manière générale, le cycle des individus de Sarre est caractérisé par une alternance ♂ ad.-Sch. ♂-♂ ad. Fondamentalement un mâle intercalaire récolté au printemps, s'il mue quelques mois après, donnera un mâle adulte d'automne et inversement un mâle adulte se transformera en mâle intercalaire. Dans les mêmes conditions, la transformation Sch. ♂-Sch. ♂ a été observée mais semble peu fréquente. Comme chez *S. sabulosum* [R. Halkka (5)] le passage d'un mâle intercalaire d'automne à un autre mâle intercalaire peut être observé à l'automne suivant, en l'absence de toute mue intermittente. La succession Sch. ♂-Sch. ♂ peut également avoir lieu à partir d'un mâle adulte d'automne à la suite de deux mues, l'une printanière, l'autre estivale. La proportion de mâles intercalaires récoltés est nettement plus forte en automne qu'au prin-

temps; toutefois, malgré le passage ♂ ad.-Sch. ♂, le rapport ♂ ad./Sch. ♂ n'est jamais inversé, grâce au jeu de plusieurs facteurs dont entre autres une élimination d'un certain nombre de mâles adultes et une apparition en automne de nouveaux mâles adultes issus de mâles juvéniles.

Les mâles intercalaires provenant de la bordure du Morvan montrent que des individus d'une même récolte printanière et placés en élevage dans les mêmes conditions n'ont pas tous le même comportement : après une exuviation automnale, des mâles adultes et des mâles intercalaires ont été obtenus, presque simultanément.

A l'inverse de ceux de Sarre, les mâles intercalaires des Hautes-Pyrénées, récoltés en été, donnent en règle générale de nouveaux mâles intercalaires à la suite d'une mue automnale au laboratoire : Sch. ♂-Sch. ♂; après une exuviation printanière peut se réaliser une succession Sch. ♂-Sch. ♂-Sch. ♂, observée à plusieurs reprises. Un retour à l'état adulte peut avoir lieu dans certains cas au printemps : Sch. ♂- ♂ ad. ou dans d'autres cas à la suite d'une mue d'automne suivie d'une mue d'hiver : Sch. ♂-Sch. ♂- ♂ ad.

Ce comportement différent suivant les régions, quant à la périodomorphose et au développement post-embryonnaire, est également valable pour d'autres Iulides et notamment pour *S. sabulosum.* C'est ainsi que cette espèce présente en Finlande [R. Halkka ([5])] une mue printanière et (ou) automnale ♂ ad.-Sch. ♂ alors qu'en Sarre on note l'absence totale de mâles intercalaires au printemps et un passage ♂ ad.-Sch. ♂ en août et en septembre, conformément d'ailleurs aux données de O. Schubart ([6]) concernant l'Allemagne.

Ces observations montrent bien, d'une part la complexité du phénomène de la périodomorphose et, d'autre part, une variabilité géographique du cycle mâle, différente de celle admise par Verhoeff. Il est désormais parfaitement bien établi que deux ou parfois même trois formes intercalaires peuvent se succéder avec retour à l'état adulte dans certains cas.

Une étude détaillée sur la périodomorphose et le développement post-embryonnaire sera publiée ultérieurement.

(1) *Zool. Anz.*, 56, 1923, p. 233-238.
(2) ♂ ad. = mâle adulte copulateur; Sch. ♂ = mâle intercalaire ou Schaltmännche des auteurs allemands.
(3) *Zool. Anz.*, 64, 1925, p. 63-80.
(4) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2037.
(5) *Ann. Zool. Soc. Vanamo*, 19, 1958, p. 1-72.
(6) *Mitteil. Zool. Mus. Berlin*, 35, 1959, p. 187-202.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

BIOLOGIE. — *Démonstration expérimentale de l'autofertilité chez le Lombricien* Eisenia fœtida *Sav.* Note de M. **Francis André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Gavrilov (1931) a signalé que des individus d'*Eisenia fœtida*, élevés isolément depuis un stade impubère, peuvent dans quelques cas déposer des cocons fertiles (reproduction dite uniparentale). Il attribue la fertilité des cocons à l'autofécondation, sans en apporter de preuve formelle. Par la suite, les travaux de Herlant-Meewis (1954) ne purent confirmer les observations de Gavrilov. L'éventualité de l'autofécondation chez les Lombriciens amphigoniques apparaissait donc mal fondée, voire douteuse.

La technique utilisée par nos prédécesseurs, qui consiste à élever des Vers isolément, ne semble pas bien convenir à l'étude de l'autofécondation pour deux raisons :

1° La reproduction dite uniparentale est un phénomène certainement rare donc difficile à étudier systématiquement dans les conditions normales.

2° Dans l'éventualité de la reproduction uniparentale, la parthénogenèse, très répandue chez beaucoup de formes de Lombrics, peut également être la cause de la fertilité des cocons.

Dans un premier ensemble de recherches consacrées à l'autofécondation et à l'aide de techniques originales nous nous sommes efforcé de savoir si les gamètes d'*Eisenia fœtida* sont autofertiles.

Première expérience : Formation de couples d'individus ayant subi l'échange réciproque des segments contenant l'appareil génital mâle.

Il est établi que la fécondation croisée s'effectue à la suite de l'échange réciproque du sperme entre les conjoints au moment de l'accouplement. Ce n'est qu'après la désunion des partenaires que le sperme reçu par chacun d'eux, accumulé dans les réceptables séminaux, féconde les œufs au moment de la ponte. Si l'on désigne par les symboles (A ♂ A ♀) et (B ♂ B ♀) les deux individus hermaphrodites d'un couple, on peut exprimer les résultats de l'échange du sperme lors de la fécondation de la manière suivante :

$$\begin{bmatrix} A♂ \\ A♀ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} B♂ \\ B♀ \end{bmatrix} \qquad \begin{matrix} A♂ \text{ féconde } B♀, \\ B♂ \text{ féconde } A♀. \end{matrix}$$

Le transfert du sperme d'un conjoint à l'autre étant en principe la cause directe de la fécondation croisée, nous avons cherché, en interchangeant les segments génitaux mâles de Vers vierges, à provoquer leur autoinsémination au moment de l'accouplement et par la suite l'autofécondation.

A partir de la représentation symbolique précédente nous pouvons définir les partenaires expérimentaux d'un couple de la façon suivante : (A ♂ B ♀) et (B ♂ A ♀). Il est clair qu'au moment de la fécondation,

à la suite de l'échange réciproque des spermes :

$$\begin{bmatrix} A\,♂ \\ B\,♀ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} B\,♂ \\ A\,♀ \end{bmatrix} \qquad \begin{matrix} A\,♂ \text{ fécondera } A\,♀, \\ B\,♂ \text{ fécondera } B\,♀. \end{matrix}$$

Sur 29 couples opérés, 12 ont survécu à l'opération et 9 ont atteint la maturité génitale. Ils ont déposé au total 235 cocons dont 145 furent fertiles. Les Vers issus des cocons fertiles ont été élevés et se sont par la suite normalement reproduits.

On doit reprocher à cette expérience de ne pas tenir compte des risques d'autofécondation qui, dans ce cas particulier, équivaudrait, en raison de l'échange préalable des segments génitaux mâles, à une fécondation croisée. Bien que ces risques soient certainement faibles, en raison de la rareté de la reproduction uniparentale chez ces animaux, nous les avons éliminés au cours d'une deuxième expérience.

Deuxième expérience : Formation de couples d'individus unisexués et de sexes complémentaires, ayant subi l'échange des segments génitaux mâles.

Nous constituons des couples dont les deux individus *A* et *B* subissent d'abord un échange de leurs segments génitaux mâles. Après guérison, l'un d'entre eux subit l'ablation des organes génitaux mâles, et devient ainsi unisexué femelle (*A* o, *B* ♀), tandis que l'autre est privé de ses organes génitaux femelles, devenant ainsi unisexué mâle (*B* ♂ *A* o). L'accouplement de ces deux individus :

$$\begin{bmatrix} A\,o \\ B\,♀ \end{bmatrix} \swarrow \begin{bmatrix} B\,♂ \\ A\,o \end{bmatrix}$$

ne peut donc aboutir qu'à la fécondation *B* ♂ *B* ♀, c'est-à-dire à une autofécondation.

Cette expérience est difficile à réaliser, en particulier à cause de la mortalité qu'entraîne la castration. Sur 84 couples opérés (échange des segments génitaux mâles et castration) 16 ont survécu et 8 après les contrôles histologiques se sont avérés correctement castrés. Comme ces couples ont déposé un total de 52 cocons fertiles, leur fertilité est la preuve que les gamètes d'*Eisenia fœtida* peuvent être autofécondées.

Nous avons donc pu expérimentalement démontrer que l'autofécondation est possible chez *Eisenia fœtida*, c'est-à-dire que leurs gamètes sont autofertiles.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Greffes interraciales positives de thyroïdes embryonnaires implantées dans l'œil de Souris adultes.* Note (*) de M. Raoul-Michel May et Mme Rachel Zylberberg-Jeanmaire, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Sans l'emploi d'artifices expérimentaux, les greffes bréphoplastiques ne réussissent qu'à l'intérieur d'une même race ou d'une même lignée ([1]). Mais puisque la spécificité augmente avec l'âge ([2]), nous avons supposé qu'il existait un moment avant la naissance auquel des tissus pourraient s'incorporer dans un individu d'une autre race.

Nous avons pratiqué 121 greffes interraciales de tissus thyroïdiens provenant, soit d'embryons de race albinos (Swiss : 86 cas), soit d'embryons de race noire (C 57 Black : 35 cas). Les mères en œstrus avaient été mises en présence d'un mâle pendant 14 h.



Fig. 1. — Greffon de thyroïde d'embryon C 57 Black de 16 jours de gestation implanté un mois dans l'œil d'une Souris adulte albinos (Swiss). Parfait développement du greffon. Cornée *en bas et à droite*.

Nous avons greffé toute la région laryngienne chez des embryons de 13 à 15 jours (inclus) de développement — la thyroïde ne pouvant pas être isolée à ces stades précoces — et les lobes thyroïdiens de 16 jours jusqu'au jour de la naissance. Ces tissus ont été implantés dans la chambre antérieure de l'œil de Souris adultes de l'autre race.

Les tissus thyroïdiens d'embryons de 13 à 15 jours ne se développent pas, peut-être à cause d'une induction incomplète, tandis que les tissus cartilagineux et nerveux se différencient parfaitement.



Fig. 2. — Fort grossissement d'une partie de la figure 1 montrant l'absence de lymphocytes et de fibroblastes.

Mais des lobes thyroïdiens provenant d'embryons au 16e jour, et ce jour seulement, ont acquis une structure normale parfaite après un mois de greffe (*fig.* 1 et 2). Vingt-six greffes ont été pratiquées. Sur 12 prélevées 15 jours après l'opération, 10 avaient pris; 8 prélevées après 3 semaines avaient toutes pris; sur 6 prélevées après un mois, 5 avaient pris.

Des implants de lobes thyroïdiens d'embryons de 17 à 20 jours de gestation commencent par se développer, puis dégénèrent ensuite plus ou moins vite. Avec des greffons provenant d'embryons de 17 jours, la dégénérescence commence après 15 jours de greffe. Avec des greffons d'embryons de 18 et 19 jours la dégénérescence commence dès le 8e jour

de greffe. Des greffons de lobes thyroïdiens de nouveau-nés ont complètement dégénéré après 15 jours de greffe. La dégénérescence est caractérisée par une faible invasion de lymphocytes, une forte invasion de fibroblastes (*fig.* 3) et une migration secondaire massive des mélanophores de l'iris lorsque celui-ci est pigmenté.

Le comportement des tissus parathyroïdiens est parallèle.



Fig. 3. — Greffon de tnyroïde d'embryon C 57 Black de 17 jours de gestation implanté un mois dans l'œil d'une Souris adulte albinos (Swiss). Invasion de lymphocytes dans une masse conjonctive avec vestiges de follicules. Cornée *à droite.*

Conclusion. — Il existe dans la vie embryonnaire de la Souris une période courte, au 16e jour, pendant laquelle les tissus thyroïdiens et parathyroïdiens sont induits, sans paraître antigéniques pour un individu adulte d'une autre race lorsqu'ils sont greffés dans la chambre antérieure d'un œil. Ils sont alors seulement adoptés par lui de façon durable.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) R. M. May, *La greffe, N.R.F.*, Gallimard, Paris, 1952, 301 pages.

(2) R. M. May, *Bull. Histol. appl.*, 24, 1947, p. 135-145.

(*Laboratoire de Zoologie-Anatomie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉCOLOGIE. — *Conditions de la production de l'épiphragme chez quelques Mollusques Hélicides.* Note de M. **Dominique Bonavita**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'influence de la température et de l'humidité sur la sécrétion de l'épiphragme a été étudiée expérimentalement de façon comparative dans plusieurs espèces d'Hélicides de Provence : *Helix aspersa* Müller, *Helix pomatia* Linné, *Eobania vermiculata* Müller et *Helix melanostoma* Draparnaud. L'étude biogéographique de ces quatre espèces montre qu'elles n'ont pas la même répartition. Une même espèce (*Eobania vermiculata*) comprend parfois plusieurs variétés caractéristiques de milieux différents. La production de l'épiphragme dans toutes les espèces se présente, d'après mes résultats, comme une réaction à terme à une combinaison définie des conditions de température et d'état hygrométrique de l'air. Elle peut être obtenue à toute époque de l'année et à toute température, mais les conditions déterminantes diffèrent légèrement selon la saison, en rapport vraisemblablement avec une modification de l'état physiologique interne des individus. De plus, la forme de la relation entre les valeurs de la température et de l'état hygrométrique qui déclenchent la sécrétion de l'épiphragme permet de répartir les espèces en trois groupes correspondant à des répartitions naturelles différentes.

1° *Cas d'*Helix aspersa *Müller.* — Chez les individus « d'hiver » capturés en Provence de fin octobre à fin mars, à 100 % d'humidité, l'épiphragme ne peut être obtenu au laboratoire qu'au-dessous d'une température de 5°, après deux semaines d'exposition. Mais une dessiccation ménagée et progressive est efficace à toute température. Ainsi, lorsque les individus sont soumis, à température constante, dans un exsiccateur à acide sulfurique, à un abaissement progressif de l'état hygrométrique de 10 % chaque semaine, l'épiphragme apparaît lorsque l'état hygrométrique atteint une valeur critique, d'autant plus basse que la température est plus élevée (80 % à 5°C, 70 % à 10°C, 20 % à 25°C) et au bout d'un temps qui varie dans le même sens que la température (20 jours à 10°C, 100 jours à 25°C). Chez les individus « d'été », capturés de mars à octobre, la formation d'un épiphragme stable ne peut être déclenchée par un simple abaissement de la température en atmosphère saturée d'humidité. Par contre, elle peut être obtenue, entre 5 et 20°C, par une dessiccation ménagée jusqu'à la valeur de 20 %.

L'état hygrométrique critique déclenchant la sécrétion de l'épiphragme au cours d'une dessiccation varie donc en sens inverse de la température. La sécrétion de l'épiphragme déclenchée par dessiccation a donc, chez *Helix aspersa*, la valeur d'une réaction de défense aux basses températures, plus facile à déclencher chez les individus « d'hiver » que chez les individus

« d'été ». Un comportement analogue a été observé dans quelques expériences chez *Helix pomatia*.

2° *Cas d'*Eobania vermiculata *Müller* (*forme type*). — En atmosphère saturée, l'épiphragme ne peut être obtenu dans cette espèce qu'aux températures extrêmes de 5 et 30°C, chez les individus « d'hiver » et seulement à 25-30°C chez les individus « d'été ». La dessiccation progressive permet cependant de l'obtenir à toutes les températures intermédiaires, lorsque l'état hygrométrique atteint une valeur critique qui est fonction de la température : 60 % à 5°C, 30 % à 10°C, 40 % à 15°C, 50 % à 25°C, 90 % à 30°C. La courbe représentant les variations de l'hygrométrie critique en fonction de la température offre, en été comme en hiver, un minimum pour les températures moyennes (10-15°C). La production de l'épiphragme se présente donc chez cette forme comme une réaction de défense à l'égard des températures extrêmes d'hiver ou d'été. *Helix melanostoma* offre un comportement analogue.

3° *Cas d'*Eobania vermiculata *Müller* (*forme de Camargue*). — Chez cette forme, distincte de la précédente par sa taille et son ornementation et localisée dans la zone sub-littorale autour de la Basse-Camargue, en atmosphère saturée, en été comme en hiver, l'abaissement de la température ne détermine aucune réaction. La dessiccation progressive, par contre, provoque l'apparition de l'épiphragme à toute température, d'autant plus facilement que la température est plus élevée : 90 % d'humidité à 25-30°C; 20 % à 5°C chez les individus « d'hiver »; 40-50 % à 5-10°C chez les individus « d'été ». L'état hygrométrique critique pour la formation de l'épiphragme par dessiccation progressive augmente donc avec la température dans toute la marge des températures. Cette variété réagit aux températures élevées et plus facilement en été qu'en hiver.

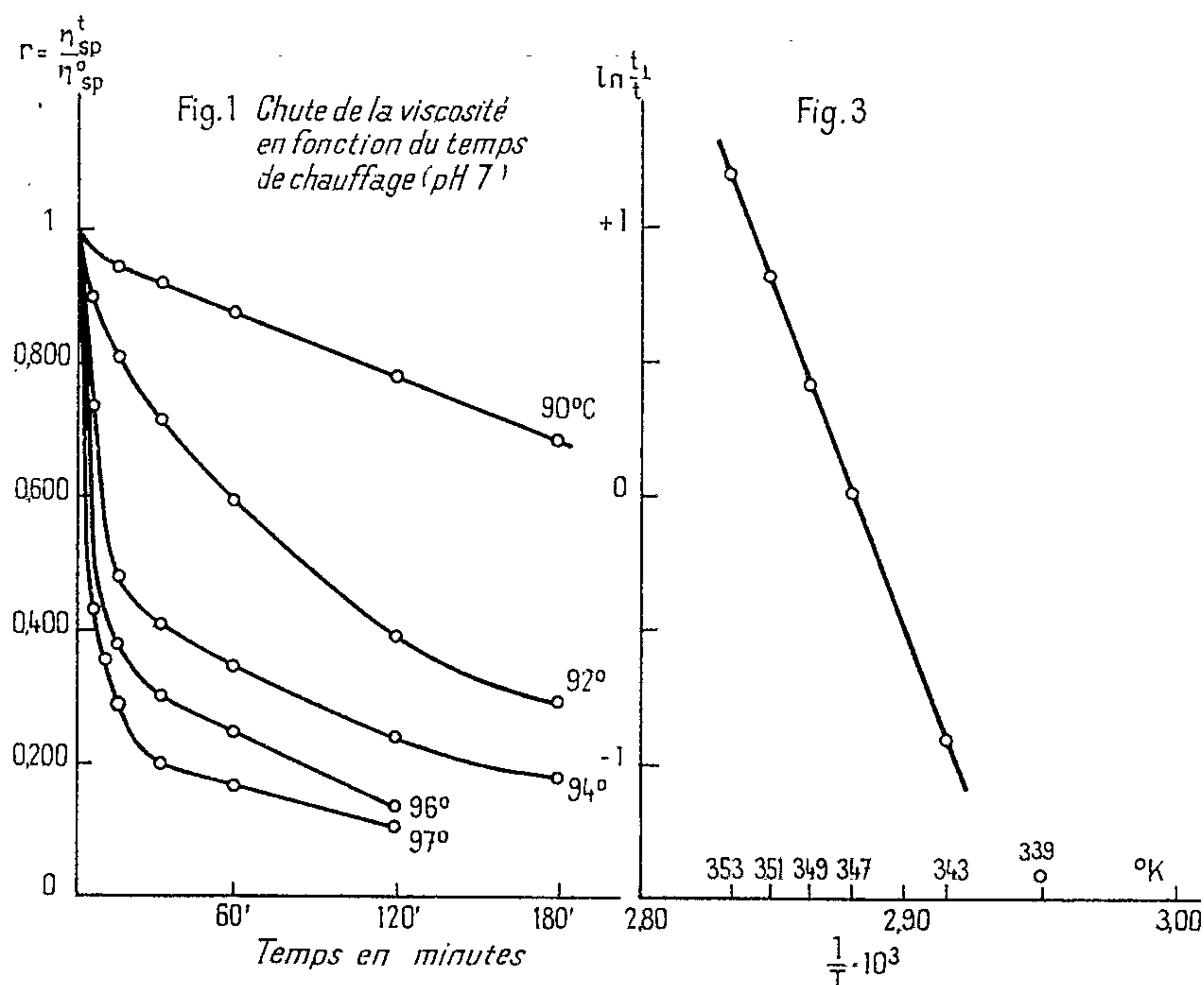
Ces trois groupes de formes, dont les habitats naturels sont bien distincts, forment donc leur épiphragme dans des conditions de température et d'humidité très différentes, sous leur état hivernal ou estival. A la dessiccation progressive, *Helix aspersa* et *Helix pomatia*, espèces hygrophiles et septentrionales, réagissent aux basses températures et plus facilement en hiver qu'en été. *Eobania vermiculata* et *Helix melanostoma*, espèces xérophiles et méditerranéennes, réagissent aux basses températures d'une part, aux températures élevées d'autre part, aussi bien en été qu'en hiver. *Eobania vermiculata* de Camargue, forme littorale très xérophile, réagit plus facilement aux températures élevées et plus facilement en été. Il existe donc un parallélisme remarquable entre la répartition géographique de ces espèces et leur comportement physiologique en présence des conditions climatiques défavorables.

(*Laboratoire d'Écologie terrestre et limnique, Marseille.*)

BIOPHYSIQUE. — *Cinétique de la dénaturation thermique de l'acide désoxyribonucléique à pH 7 et 5.* Note (*) de M. **Pierre May**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous comparons la cinétique de la dénaturation thermique de l'ADN à pH 7 et 5. A l'inverse des courbes tracées à pH 7, multiphasiques, les courbes tracées à pH 5 ne comportent qu'une seule phase, correspondant à une réaction qui suit la loi d'Arrhénius. Nous discutons ces résultats.

Pour importante que soit la dénaturation thermique de l'acide désoxyribonucléique (ADN), elle a été peu envisagée du point de vue de la cinétique. Nous avons entrepris une étude cinétique de ce phénomène à différents pH, en nous servant d'une méthode viscosimétrique qui se recommande par sa précision et sa reproductibilité : nous mesurons la chute de viscosité d'une solution d'ADN chauffée à température constante en fonction du temps de chauffage. Résultat intéressant, l'allure des courbes ainsi tracées dépend essentiellement du pH de la solution. Nous comparons ici les résultats obtenus à pH 7 et 5.



Matériel et méthode. — Nous utilisons un ADN de thymus de veau préparé par la méthode de Kay, Simmons et Dounce. Ses caractéristiques sont les suivantes :

$$\frac{N}{P} = 1,65 \qquad \text{protéine} = 0,20\ \%, \qquad \varepsilon(P)_{260} = 6\,850, \qquad \frac{d_{260}}{d_{280}} = 1,88,$$

Nous préparons des solutions d'ADN à la concentration de 0,040 g/100 ml, dans le solvant chlorure de sodium 0,15 M-citrate de sodium 0,015 M, pH 7

(solvant I) ou dans le tampon acide acétique 0,0333 M-acétate de sodium 0,0666 M $(\mathrm{pH})_{25^\circ} = 4{,}97$ (tampon II).

Des parties aliquotes de ces solutions sont versées dans des fioles qu'on immerge pendant le temps voulu dans un bain thermostatique. Ensuite les fioles sont refroidies rapidement sous un courant d'eau.

Nous mesurons η^0_{sp} et η^t_{sp}, viscosités spécifiques de la solution respectivement avant et après traitement thermique et nous calculons leur rapport $r = \eta^t_{sp}/\eta^0_{sp}$ que nous étudions en fonction de la durée t du traitement à la température T. Les mesures sont faites au viscosimètre rotatif Epprecht Rhéomat 15 F 3 à 25°C au gradient de vitesse 368 s⁻¹. Dans ces conditions $\eta^0_{sp}/c = 5000$ ml/g.

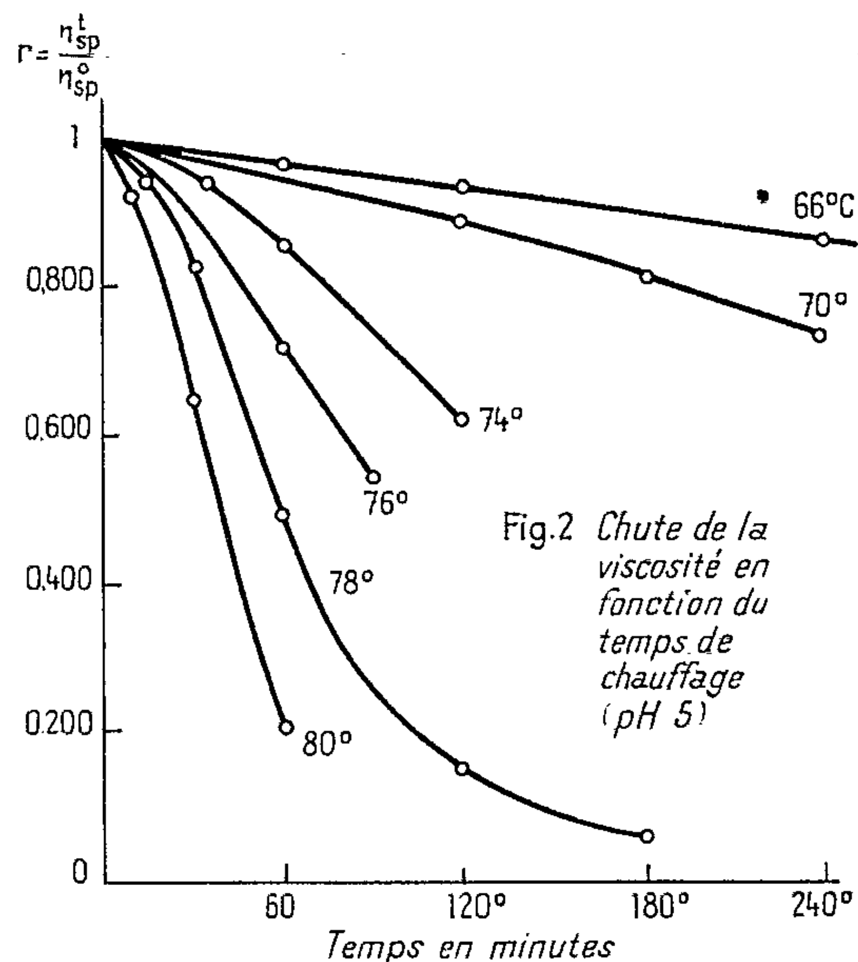


Fig. 2. *Chute de la viscosité en fonction du temps de chauffage (pH 5)*

Résultats. — Nous avons tracé les courbes cinétiques $r(t)$ aux températures 90, 92, 94, 96 et 97°C dans le solvant I (pH 7 environ) (*fig.* 1) et les courbes cinétiques $r(t)$ aux températures 66, 70, 74, 76, 78 et 80°C dans le tampon II (pH 4,97) (*fig.* 2).

Discussion. — *a. Courbes à* pH 7. — Comparons nos courbes à celles de Rice et Doty [1], tracées dans des conditions très analogues mais dans un intervalle de temps plus limité. Nous constatons qu'elles se ressemblent en ce qu'elles comportent deux parties bien distinctes avec, en première partie, une chute rapide de la viscosité dans les premières minutes du traitement thermique. Cette phase correspondrait à la séparation des deux chaînes de la double hélice.

Par contre, elles diffèrent dans leur deuxième partie : pour cette nouvelle phase, tandis que Doty et Rice trouvent un plateau horizontal, nos courbes indiquent une chute de la viscosité, beaucoup plus lente qu'en première partie, mais nullement négligeable. Ce dernier point est important car il montre que la valeur de T_m (température de demi-dénaturation thermique)

est étroitement liée aux conditions expérimentales et, en particulier, à la durée du traitement thermique.

b. Courbes à pH 4,97. — Très différentes des courbes obtenues à pH 7, elles ont une concavité orientée en sens opposé et ne comportent pas deux phases distinctes.

Enfin, elles constituent un réseau de courbes affines : on peut passer de l'une à l'autre en multipliant les temps par un facteur constant convenablement choisi. Cette propriété géométrique peut recevoir une interprétation physico-chimique. Considérons un certain degré de dénaturation représenté par une valeur définie de r, soit pour fixer les idées, $r = 0{,}800$. S'il faut un temps t_1 pour atteindre cet état en chauffant à la température T_1 et un temps t_2 pour l'atteindre à la température T_2, le rapport t_1/t_2 ne dépend que de T_1 et T_2.

De plus, nous trouvons que

$$(1) \qquad \frac{t_1}{t_2} = \frac{e^{-\frac{26\,300}{T_2}}}{e^{-\frac{26\,300}{T_1}}}.$$

Cette formule (où les températures T représentent des températures absolues) est rigoureusement valable dans l'intervalle 343°K (70°C), 353°K (80°C). En effet, en représentant $\ln (t_1/t)$ en fonction de $1/T$, nous trouvons une droite de pente — 26 300. Pour tracer la figure 3, nous avons choisi $T_1 = 347$°K (74°C).

La relation (1) fait apparaître que $e^{-26\,300/T}$ n'est autre que la constante de vitesse de la dénaturation thermique à un facteur constant près. Donc, à pH 5, la dénaturation thermique se conforme à la loi d'Arrhénius et l'on peut calculer l'énergie d'activation Q = 52 kcal/mole.

Comment expliquer une telle différence d'allure entre les courbes tracées à pH 5 et celles tracées à pH 7 ?

On sait qu'à pH 7, la dénaturation thermique de l'ADN comporte en premier lieu la séparation des deux chaînes de la double hélice (première partie des courbes cinétiques) et en second lieu d'autres réactions plus lentes (deuxième partie des courbes cinétiques) qui consistent sans doute en une dépurination [2] et une dépolymérisation [3].

Il est logique de penser qu'à pH 5, l'importance et les vitesses relatives de ces diverses réactions ne sont plus les mêmes. Il semble, en outre, qu'à ce pH, l'une de ces réactions demeure prépondérante pendant tout l'intervalle de temps étudié et qu'elle impose ainsi sa propre cinétique à l'ensemble du phénomène de la dénaturation thermique. Nous poursuivons nos recherches dans ce sens.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) S. A. RICE et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3927-3947.
(2) S. GREER et S. ZAMENHOF, *Federation Proceeding*, 18, 1959, p. 939.
(3) P. J. DOTY, et coll. *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 461-476.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif, Seine.*)

ENZYMOLOGIE. — *Sur le pouvoir immunisant d'une toxine staphylococcique soumise à l'action antidotique de « complexes antagonistes »*. Note (*) de MM. **Rémy Richou** et **Henry Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Au cours de recherches, poursuivies depuis 1945 avec G. Ramon ([1]), nous avons mis en évidence dans les filtrats de culture de *Bacillus subtilis* d'abord, de *Penicillium notatum* et de *Streptomyces griseus* ensuite, des propriétés que nous avons dénommées *antidotiques*, c'est-à-dire des propriétés qui permettent à ces filtrats d'annihiler, dans les conditions que nous avons précisées, la toxicité que possèdent *in vitro* (pouvoir hémolytique, etc.), comme *in vivo* (pouvoir léthal, pouvoir dermonécrotique, etc.) des poisons microbiens tels que les exotoxines diphtérique, tétanique, staphylococcique, gangréneuse, etc.), résultats qui ont été confirmés, par la suite, par un certain nombre d'auteurs ([2]).

Reprenant l'étude de ces filtrats de culture, nous avons recherché s'ils se montrent également capables de détruire, en totalité ou en partie, le pouvoir antigène des exotoxines microbiennes.

Nous avons choisi comme antigène une exotoxine staphylococcique (n° 3050) et comme substances antidotiques deux filtrats de culture de *Streptomyces griseus*.

Les propriétés antidotiques de ces deux filtrats (n°s 1018 et 1020) ont été évaluées grâce aux techniques que nous avons établies avec G. Ramon ([3]) en recherchant quel est le plus petit volume de filtrat, dont on désire connaître le titre antitoxique, qui entraîne en 6 h à l'étuve à 37° la destruction totale d'une quantité de toxine staphylococcique correspondant à 100 doses minimales hémolytiques, les globules rouges de lapin fraîchement recueillis servant d'indicateur de cette destruction.

Les deux filtrats de culture avaient, l'un et l'autre, un titre antidotique de 20 unités, c'est-à-dire qu'à la dose de 1/20e de millilitre, ils détruisaient 100 doses minimales hémolytiques de la toxine staphylococcique n° 3050, soit 0,25 ml de cette toxine.

Deux mélanges furent préparés :

Mélange n° 1 : 40 ml de toxine staphylococcique n° 3050 + 8 ml du filtrat n° 1018.

Mélange n° 2 : 40 ml de toxine staphylococcique n° 3050 + 8 ml du filtrat n° 1020.

Après un séjour de 6 h à l'étuve à 37°, on constate que ces deux mélanges ont perdu tout leur pouvoir hémolytique pour les globules rouges de lapin.

Avec cette toxine modifiée — vraisemblablement par l'action enzymatique des filtrats de culture de *Streptomyces griseus* — préparée

depuis 4 jours et conservée au frigorifique à + 4°, huit lapins, dont le sérum renfermait à des taux variables l'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle ([4]), répartis en deux séries, furent immunisés selon le protocole suivant :

Première série. — Trois injections à 4 jours d'intervalle de 1, 2 et 4 ml du mélange toxine staphylococcique n° 3050 + filtrat n° 1018, puis 1 mois après la troisième injection, une injection de rappel de 4 ml.

Deuxième série. — Trois injections à 4 jours d'intervalle de 1, 2 et 4 ml du mélange toxine staphylococcique n° 3050 + filtrat n° 1020, puis 1 mois après la troisième injection, une injection de rappel de 4 ml.

Si après les première et deuxième injections, aucune réaction locale ne fut notée, on constata après la troisième injection, au point d'introduction de l'antigène, des œdèmes, des érythèmes et des indurations d'importance variable qui disparurent progressivement.

Les animaux furent saignés 7 jours après la dernière injection, juste avant l'injection de rappel et 7 jours après cette injection, et l'antitoxine staphylococcique fut titrée, par la méthode hémolytique, dans les différents sérums séparément.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus :

		Antitoxine staphylococcique α (en unités).			
Antigène injecté.	N° des lapins.	Avant toute injection.	Après trois injections d'antigène.	Avant injection de rappel.	Après injection de rappel.
Mélange n° 1.	7	+1 −2	+ 7 −10	+3 −5	+10 −15
	15	+2 −3	+10 −15	+3 −5	+ 7 −10
	17	+0,5 −1	+ 2 − 3	+0,5 −1	+ 1 − 3
	23	+1 −2	+ 7 −10	+1 −3	+ 5 − 7
Mélange n° 2.	13	+1 −2	+20 −30	+5 −7	+ 7 −10
	25	+0,5 −1	+ 7 −10	+3 −5	+10 −15
	31	+2 −3	+10 −15	+1 −3	+ 5 − 7
	39	+0,5 −1	+ 7 −10	+1 −3	+15 −20

Il ressort de l'examen de ce tableau que des lapins, possédant une certaine immunité antistaphylococcique naturellement acquise, s'immunisent parfaitement lorsqu'on leur injecte une toxine staphylococcique dont le pouvoir hémolytique a été annihilé par l'action antidotique d'un filtrat de culture de *Streptomyces griseus* ([5]).

Ces résultats, que nous cherchons présentement à compléter, apparaissent intéressants puisqu'ils montrent que *des filtrats* microbiens (filtrats de culture de *Streptomyces griseus*, de *Bacillus subtilis*) peuvent détruire les propriétés léthale, dermonécrotique, hémolytique d'*un autre filtrat microbien* (filtrat de culture du staphylocoque), tout en lui conservant tout ou partie de ses propriétés antigènes.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 9, 1944-1945, p. 189; 10, 1946, p. 9; 11, 1947, p. 5.

(2) Pour la bibliographie, consulter : R. Richou et Cl. Gerbeaux, *Canad. J. Comp. Med.*, 16, 1952, p. 311.

(3) G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 106.

(4) C'est parce que nous pensions que les mélanges que nous avions préparés risquaient de n'être doués que d'une très faible valeur antigène que nous avons utilisé des lapins possédant une certaine immunité antistaphylococcique naturellement acquise. On sait, en effet (G. Ramon, R. Richou et M. Djourichitch, *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 200), que les sujets qui possèdent une certaine immunité antistaphylococcique naturellement acquise s'immunisent beaucoup mieux que ceux qui sont dépourvus de cette immunité.

(5) De même, en pratiquant chez des lapins antérieurement immunisés au moyen d'une anatoxine staphylococcique, une injection de rappel de toxine staphylococcique dont le pouvoir hémolytique avait été annihilé par un filtrat de *Bacillus subtilis*, nous avons pu constater une élévation très nette du taux de l'antitoxine staphylococcique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Une nouvelle méthode de dosage des groupements sulfhydryles libres dans les milieux biologiques.* Note de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et Mlle **Marie-Madeleine Chambre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une nouvelle méthode de dosage des groupements sulfhydryles utilisant le réactif de Folin-Marenzi modifié est décrite.

Depuis plus d'un siècle on sait que le soufre est un constituant important de la matière vivante; mais c'est Hopkins et Rapkine qui mirent en évidence les groupements sulfhydryles (—SH) et précisèrent leur rôle dans l'organisme. Depuis, un grand nombre de chercheurs se sont intéressés aux thiols et ont démontré leur importance dans l'économie cellulaire. Il s'avère que ces radicaux forment les centres actifs de nombreuses enzymes et qu'ils interviennent dans pratiquement tous les métabolismes.

Les méthodes de dosage des groupements sulfhydryles sont nombreuses ([1]) à ([10]), mais toutes ne possèdent pas une valeur quantitative équivalente et la plupart d'entre elles sont assez laborieuses : c'est peut-être pour ces raisons que la détection et le dosage systématique des thiols ne sont pas rentrés dans la pratique courante.

Nous avons modifié le réactif de Folin-Marenzi ([11]) et mis au point une technique de dosage des thiols basée sur la réduction de ce réactif. Notre méthode est simple, toujours reproductible, très spécifique et extrêmement sensible : elle permet le dosage de 1 à 30 mcg de cystéine.

Réactifs. — Réactif de Folin-Marenzi modifié (faire bouillir au reflux pendant 2 h, 25 g de tungstate de sodium, 10 ml d'acide phosphorique D = 1,71 et 40 ml d'eau; diluer à 100 ml avec de l'eau, rajouter par petites quantités 6 g de chlorure d'aluminium et chauffer encore pendant 30 mn. Diluer à 200 ml avec de l'eau, décolorer par quelques gouttes de brome et éliminer l'excès de brome par chauffage sans réfrigérant, puis filtrer le réactif : celui-ci doit être parfaitement limpide et incolore; il se conserve pendant plusieurs mois à la glacière);

Tampon citrate pH 5,1 (peser 21,008 g d'acide citrique, dissoudre dans 200 ml d'eau bidistillée, ajouter 215 ml de NaOHN et amener à 500 ml avec de l'eau bidistillée);

— Solution de carbonate de sodium 3 M;

— Acide oxalique pur cristallisé;

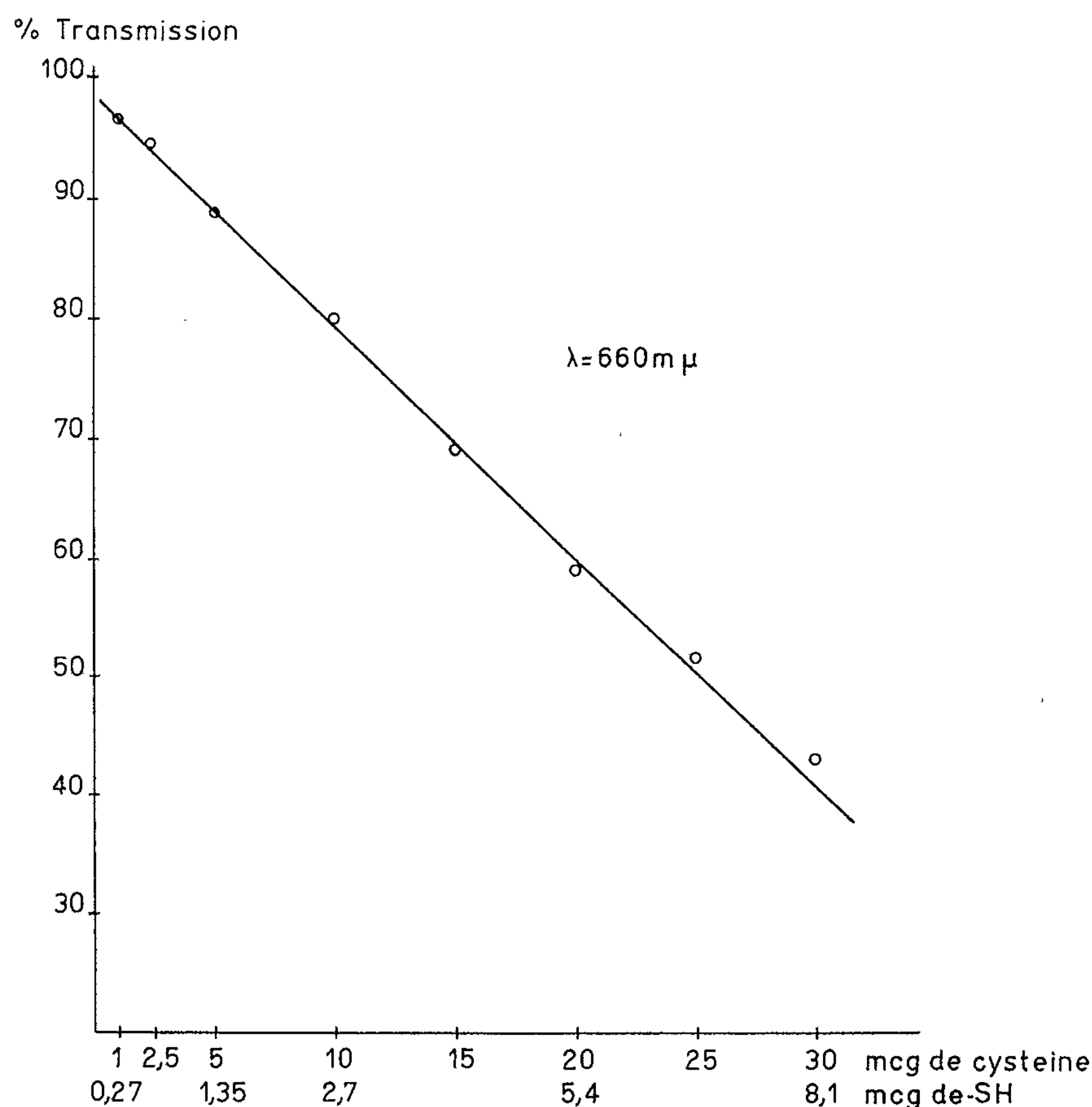
— Solution de NaCl isotonique;

— Solution d'acétate de zinc à 1 %.

Méthode. — *a. Méthode d'extraction des groupements sulfhydryles.* — 500 mg d'un tissu ou d'un mycelium essoré sont congelés dès leur collecte. Ils sont ensuite broyés pendant 3 mn en présence de 1 g de sable et 50 mg

d'acide oxalique dans un mortier préalablement refroidi. On homogénéise dans 5 ml de NaCl isotonique, on ajoute 5 ml d'eau bouillante et 0,2 ml d'acétate de zinc à 1 %, puis on centrifuge pendant 20 mn à 6 000 g. Le culot de centrifugation est rejeté et les dosages sont réalisés sur le surnageant.

Les liquides biologiques ne renfermant pas d'éléments figurés et beaucoup plus pauvres en thiols que les tissus seront seulement acidifiés par l'acide oxalique et centrifugés.



b. Méthode de dosage. — A 1 ml du surnageant généralement dilué, on ajoute en agitant après chaque réactif, 1 ml de tampon citrate, 0,1 ml du réactif de Folin-Marenzi modifié et 0,5 ml de carbonate de sodium 3 M. On laisse reposer 10 mn à la température du laboratoire et on lit au photocolorimètre à 660 mμ. La couleur bleue obtenue est stable environ 20 mn.

Discussion et conclusion. — La méthode de dosage que nous proposons est très spécifique des thiols : nous n'avons observé aucune interférence avec les autres fonctions réductrices couramment rencontrées dans les préparations biologiques (OH, NH_2, CO, CHO); seul, l'hydrogène sulfuré réagit, mais il est quantitativement précipité par l'acétate de zinc.

Quant aux méthodes d'extraction, les solutions diluées des autres acides (acide métaphosphorique, acide acétique, acide trichloracétique) nous ont donné des résultats moins constants que l'acide oxalique et des précipités, qui en augmentant la turbidité des solutions gênaient le dosage.

Les organismes jeunes, en voie de croissance et les tissus dont l'activité métabolique est grande, sont riches en groupements sulfhydryles; d'autre part, de nombreuses affections et intoxications se caractérisent par une baisse importante des thiols, or la détermination du taux de ceux-ci n'est pas faite systématiquement car elle est difficile. Nous pensons que notre méthode donnera au clinicien un moyen d'exploration efficace et au chercheur une technique d'investigation utile.

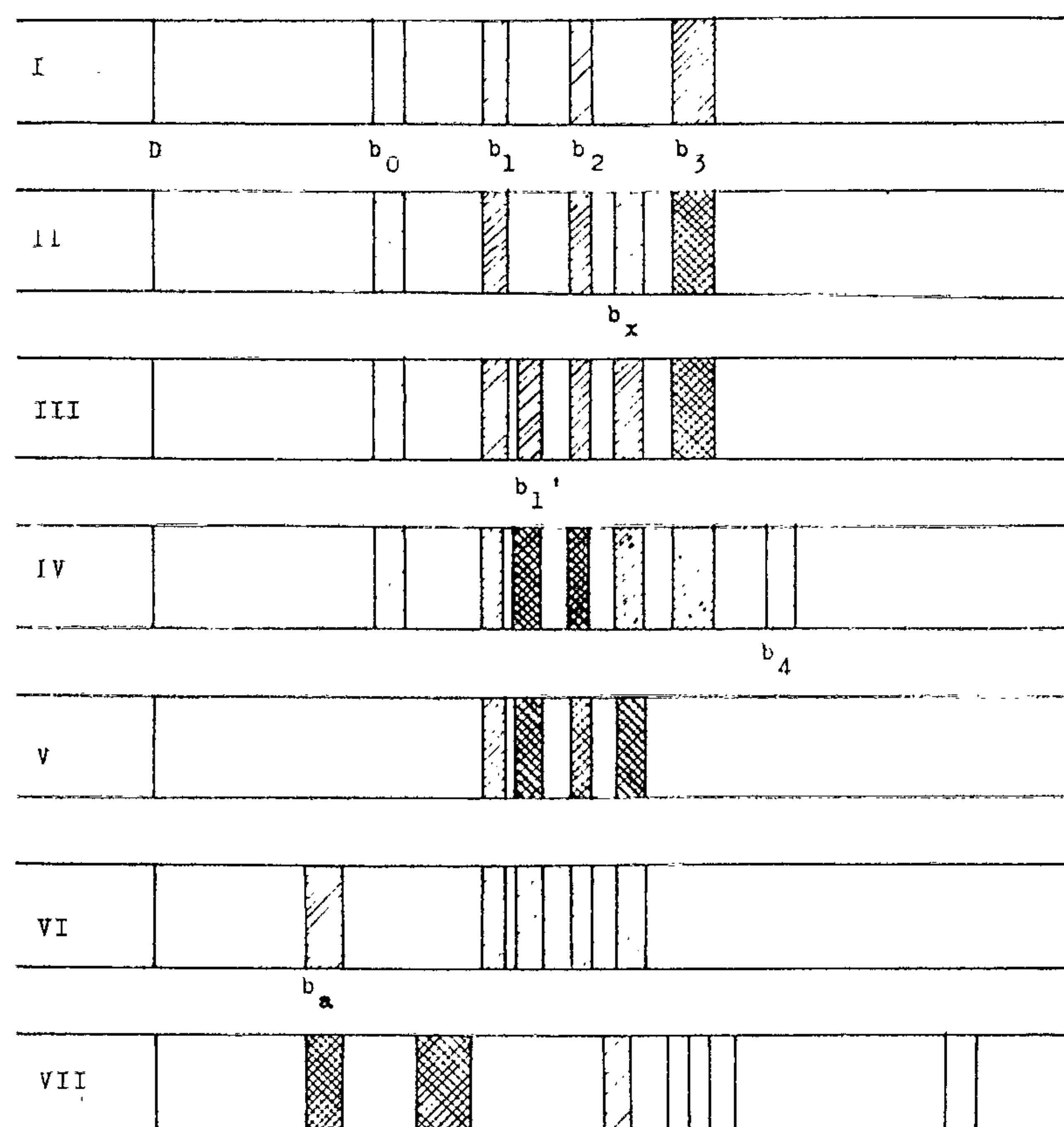
(1) G. E. Woodward et E. G. Fry, *J. Biol. Chem.*, 97, 1932, p. 465.
(2) L. Binet et G. Weller, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 16, 1943, p. 1284.
(3) G. Brückmann et E. Wertheimer, *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 241.
(4) R. R. Grunert et P. H. Phillips, *Arch. Biochim.*, 30, 1951, p. 217.
(5) R. E. Benesh et R. Benesh, *Arch. Biochim.*, 19, 1948, p. 35 et 28, 1950, p. 43.
(6) J. W. Patterson, A. Lazarow et S. Levey, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 197.
(7) G. E. Woodward, *J. Biol. Chim.*, 109, 1935, p. 1.
(8) E. F. Schroeder et G. E. Woodward, *J. Biol. Chem.*, 120, 1937, p. 209 et 129, 1939, p. 283.
(9) F. Pellerin et J. A. Gauthier, *Ann. Pharm. Fr.*, 19, 1961, p. 81.
(10) R. Merville et coll., *Ann. Pharm. Fr.*, 18, 1960, p. 625.
(11) O. Folin et A. D. Marenzi, *J. Biol. Chem.*, 83, 1929, p. 103.

(*Service de Biochimie de la Station centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications de la Protéinémie du ver à soie* Bombyx mori *L. au cours de son cycle vital. Mise en évidence de nouvelles fractions protéiniques.* Note (*) de MM. **Joseph Groulade, Maurice Lamy** et **Jean-Jacques Bounhiol**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Utilisant un appareil d'électrophorèse perfectionné et des solutions tampons différentes, il nous a été possible, non seulement de retrouver les fractions signalées par les auteurs japonais, mais encore d'en découvrir de nouvelles, contemporaines de certains stades, et pouvant être le reflet des phénomènes humoraux qui se déroulent à ce moment. Aucune différence nette ne semble exister entre les sexes. Résultats identiques obtenus pour des races bivoltines, pure ou hybride, suivies pendant les deux générations.

Les trois technique d'électrophorèse les plus couramment utilisées (sur papier, sur gélose, sur gel d'amidon) ont été employées depuis peu pour suivre les variations des protéines sanguines de *Bombyx mori* L. : A. Drilhon ([7]), ([8]), K. Inagami ([10]), M. Kobayashi et K. Komatsu ([11]), J. Oda, K. Kayashi et S. Sasaki ([12]), J. M. Denuce [([3]) à ([6])], H. Shigematzu ([13]), K. Aizawa, M. Kobayashi et F. Abe ([1]).



Électrophorèse de l'hémolymphe du *Bombyx mori*.
Schéma des résultats obtenus avec le tampon « Tris ».
« D = ligne de dépôt »
« les fractions migrent vers le côté anodique ».

Les auteurs japonais ont mis en évidence, utilisant un tampon véronal à pH 8,6 et de force ionique 0,06, l'existence à l'état larvaire (5e âge) de trois fractions : b_1, b_2, b_3, auxquelles s'ajoute à la montée, chez les femelles seulement, une fraction M. L'ensemble b_3 et M diminue ensuite pour que finalement chez la nymphe (mâle ou femelle), ne persistent que b_1 et b_2.

Nous avons repris cette étude par électrophorèse sur papier en nous servant d'animaux élevés en pièce climatisée, essentiellement de race hybride « Jap-chino ». Nos résultats furent vérifiés avec une race pure « Europe ». L'hémolymphe est obtenue par piqûre (dans une fausse patte de la chenille, dans la zone antennaire de la nymphe, dans un pli intersegmentaire abdominal du papillon), puis centrifugée. Parfois (cas des vers au filage), on dilue le sang dans la solution tampon avant l'étalement.

Nos électrophorégrammes furent réalisés sur papier Schleicher et Schull 2043 a Mgl avec un générateur de courant Queret et une cuve d'électrophorèse de zone à évaporation limitée (J. Groulade) [9], et colorés par l'amidoschwarz 10 B. Les conditions d'expérience sont les suivantes :

— Tampon véronal sodé seul : pH 9,8; force ionique : 0,06; intensité du courant : 9 mA; temps de passage : 16 h; voltage : 220 V (11 V par cm).

— Tampon trihydroxyméthylaminométhane [2] : pH 9,4; intensité du courant : 9 mA; temps de passage : 20 h; voltage : 220 V (11 V par cm).

Résultats. — 1° *Tampon véronal sodé seul.* — Avec ce tampon, nous mettons en évidence :

— aux 4e et 5e âges, les trois fractions b_1, b_2 et b_3 nommées par Aizawa, Kobayashi et Abe, mais, en plus, une fraction lente à migrer, de concentration faible, que nous appelons b_0;

— à la montée chez les femelles, la fraction M nommée par Kobayashi et Komatsu nous semble assez imprécise;

— au moment du filage, une fraction non encore signalée apparaît : nous la nommons b_4;

— chez la prénymphe, l'ensemble b_4, b_3 et M ainsi que b_0 diminue pour disparaître ensuite chez la nymphe.

Ces quelques résultats nous permettent donc de confirmer l'existence à l'état larvaire des trois composants décrits par les auteurs japonais, et de montrer qu'un quatrième était passé inaperçu. La concentration des protéines chez la femelle est supérieure à celle du mâle, mais nous ne pouvons ni confirmer, ni infirmer l'existence de la bande M. L'apparition au début du filage d'une fraction nouvelle nous paraît d'une plus grande importance.

2° *Tampon trihydroxyméthylaminométhane* (*planche interprétative*). — Ce tampon nous a permis :

— de vérifier que les quatre fractions précédemment décrites apparaissent bien chez les animaux au 4e âge (élect. I);

— de montrer que lorsque la chenille fait sa dernière mue larvaire, son hémolymphe contient un nouveau composant appelé par nous b_x (élect. n° 2), et qu'au milieu du dernier âge, un dédoublement de la fraction b_1 en b_1-b'_1 se produit (élect. III);

— de confirmer l'apparition de b_4 au filage (élect. IV);

— de voir chez la nymphe, qu'il existe quatre éléments : b_1-b'_1, b_2 et b_x (élect. V), et qu'apparaît un jour avant la mue imaginale un composant migrant moins que b_0, et nommé b_a par Aizawa, Kobayashi et Abe (élect. VI);

— de constater que cette fraction b_a, persistant seulement le premier jour de la mue imaginale, est suivie de cinq constituants non homologables à ceux de la nymphe (élect. VII).

Enfin, avec ce tampon permettant pourtant une plus fine séparation des protéines, aucune différence sexuelle dans le nombre des fractions n'a pu être mise en évidence.

Conclusion. — Il nous est encore difficile de préciser la nature chimique des protéines, mais nous croyons exact d'abandonner provisoirement leur comparaison avec les globulines ou l'albumine.

Une constance remarquable des résultats fut observée pour des races différentes pendant les générations successives.

Pour le sexe, des différences quantitatives sont évidentes, mais la présence d'une protéine propre à la femelle n'est pas démontrée.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

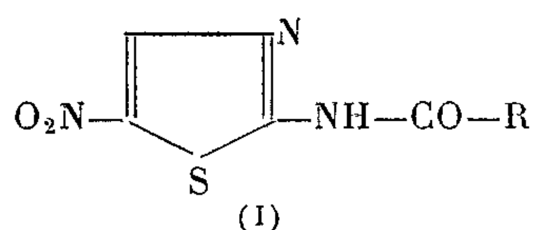
(1) *J. Seric. Sc. Jap.*, 29, n° 3, 1960.
(2) T. Aronsson et A. Gronwall, *Scand. J. clin. Lab. Invest.*, 9, 1957, p. 338-341.
(3) *Z. Naturforsch.*, 12 *b*, 1957, p. 434-436.
(4) *Clinica chimica acta*, 2, 1957, p. 517-521.
(5) *Protides of the biological fluids, Proceeding of the VIth Colloquium*, Bruges, Elsevier, Amsterdam, 1958, p. 49.
(6) *Z. Naturforsch.* 13 *b*, 1958.
(7) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2452.
(8) *Actes de la Société Linnéenne de Bordeaux, LXXVIe Congrès*, 1959, p. 67-75.
(9) *Congrès de A. F. A. S.*, Grenoble, 1960.
(10) *J. Seric. Sc. Jap.*, 23, n° 5, 1954, p. 304-307.
(11) *Phys. Chem. Biol.*, 3, 1956, p. 28.
(12) *J. Agric. Chem. Soc. Jap. Bull.*, 30, 1956, p. 342.
(13) *Nature*, 182, 1958, p. 880-882.

(*Laboratoire de Biochimie médicale*
Centre Hospitalier Régional de Grenoble, La Tronche
et *Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

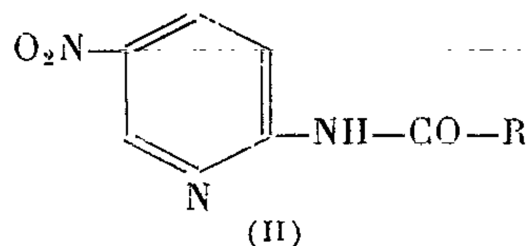
CHIMIE PHARMACEUTIQUE. — *Sur les acylamino-2 nitro-5 pyridines et les acylamino-2 nitro-5 thiazoles, et leur activité trichomonostatique.* Note (*) de MM. **Nguyen D. Xuong** et **Nguyen P. Buu-Hoï**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On décrit une série d'acylamino-2 nitro-5 pyridines et d'acylamino-2 nitro-5 thiazoles nouveaux, préparés en vue de l'examen de leurs propriétés anti-trichomonas; celles-ci se montrent beaucoup plus prononcées chez les dérivés du thiazole que chez ceux de la pyridine.

On sait, depuis les travaux de Stabler et Mellentin [1], que l'amino-2 nitro-5 thiazole possède une forte activité chimiothérapeutique vis-à-vis des infections à *trichomonas*, et deux dérivés N-acylés de cette amine, le formyl-amino-2 nitro-5 thiazole [2] et le (thénoyl-2) amino-2 nitro-5 thiazole [3] ont déjà été introduits depuis en thérapeutique. Il était intéressant d'étudier, de ce même point de vue pharmacologique, d'autres acylamino-2 nitro-5 thiazoles, étant donné que l'activité antiparasitaire (*in vivo* et même *in vitro*) de ce type de produits semble dépendre dans une certaine mesure de la nature chimique du radical acyle dans les molécules (I) Par ailleurs,



(I)



(II)

on pouvait se demander si les dérivés N-acylés (II) de l'amino-2 nitro-5 pyridine seraient, eux aussi, actifs contre les trichomonas, étant donné que cette amine est un isostère de l'amino-2 nitro-5 thiazole, et que l'isostérie entraîne souvent une similitude de propriétés biologiques.

Nous avons ainsi été amenés à préparer les nouveaux acylamino-2 nitro-5 thiazoles suivants, selon la technique à la pyridine et aux chlorures d'acides, que nous avions déjà décrite [2] :

1° *Isobutyroylamino*-2 *nitro*-5 *thiazole*, fines aiguilles jaune pâle (du dioxanne), F 212° ($C_7H_9O_3N_3S$, calculé %, N 19,5; trouvé %, N 19,4);

2° *o-Toluoylamino*-2 *nitro*-5 *thiazole*, paillettes jaune pâle (de l'acétone), F 228° ($C_{11}H_9O_3N_3S$, calculé %, N 16,0; trouvé %, N 15,8);

3° *m-Toluoylamino*-2 *nitro*-5 *thiazole*, paillettes jaunâtres, nacrées (de l'acétone), F 227° ($C_{11}H_9O_3N_3S$, calculé %, N 16,0; trouvé %, N 15,9);

4° *o-Fluorobenzoylamino*-2 *nitro*-5 *thiazole*, paillettes nacrées, jaune pâle (de l'acétone), F 219° ($C_{10}H_6O_3N_3SF$, calculé %, N 15,7; trouvé %, N 15,7);

5° *p-Nitrobenzoylamino*-2 *nitro*-5 *thiazole*, fines aiguilles jaune vif (du dioxanne), F 272° ($C_{10}H_6O_5N_4S$, calculé %, N 19,1; trouvé %, N 19,0);

6° *o-Méthoxybenzoylamino-2 nitro-5 thiazole*, aiguilles brillantes, jaunâtres (du dioxanne), F 259° ($C_{11}H_9O_4N_3S$, calculé %, N 15,1; trouvé %, N 14,8);

7° *m-Méthoxybenzoylamino-2 nitro-5 thiazole*, paillettes nacrées, très faiblement jaunâtres (de la méthyléthylcétone), F 226° (trouvé %, N 14,8);

8° *p-Méthoxybenzoylamino-2 nitro-5 thiazole*, paillettes presque incolores (de la méthyléthylcétone), F 234° (trouvé %, N 14,9);

9° *α-Furoylamino-2 nitro-5 thiazole*, fines aiguilles jaunâtres (de l'acétone) F 274° ($C_8H_5O_4N_3S$, calculé %, N 17,6; trouvé %, N 17,4);

10° *(Bromo-5 thénoyl-2) amino-2 nitro-5 thiazole*, fines aiguilles jaunâtres (de l'acétone), F 224° ($C_8H_4O_3N_3S_2Br$, calculé %, N 12,6; trouvé %, N 12,3).

D'une façon analogue, et à partir de l'amino-2 nitro-5 pyridine [4], nous avons préparé les acylamino-2 nitro-5 pyridines suivantes :

1° *Acétamino-2 nitro-5 pyridine*, aiguilles brillantes, incolores, assez solubles dans l'acide chlorhydrique dilué (à la différence des acylamino-2 nitro-5 thiazoles), F 202° ($C_7H_7O_3N_3$, calculé %, N 23,2; trouvé %, N 22,9);

2° *Isobutyroylamino-2 nitro-5 pyridine*, fines aiguilles faiblement jaunâtres (de l'éthanol), F 100° ($C_9H_{10}O_3N_3$, calculé %, C 51,7 et H 5,3; trouvé %, C 51,7 et H 5,4);

3° *Palmitoylamino-2 nitro-5 pyridine*, paillettes brillantes incolores (de l'éthanol), F 91° ($C_{21}H_{35}O_3N_3$, calculé %, N 11,1; trouvé %, N 11,0);

4° *p-Fluorobenzoylamino-2 nitro-5 pyridine*, aiguilles brillantes, incolores (du benzène), F 162° ($C_{12}H_8O_3N_3F$, calculé %, N 16,1; trouvé %, N 16,2);

5° *(Diméthoxy-3,5 benzoyl) amino-2 nitro-5 pyridine*, aiguilles soyeuses, incolores, F 179° ($C_{14}H_{13}O_5N_3$, calculé %, N 13,9; trouvé %, N 13,6);

6° *α-Thénoylamino-2 nitro-5 pyridine*, paillettes nacrées, incolores (du benzène), F 206° ($C_{10}H_7O_3N_3S$, calculé %, C 48,2 et H 2,8; trouvé %, C 48,2 et H 2,7);

7° *Carbéthoxyformylamino-2 nitro-5 pyridine*, paillettes brillantes, jaunâtres, F 190° ($C_9H_9O_5N_3$, calculé %, N 17,6; trouvé %, N 17,6).

La détermination de l'activité trichomonostatique (que nous devons à M. le Professeur Jadin, d'Anvers), a été réalisée en milieu diphasique au sérum de cheval; les substances à étudier sont dissoutes dans la diméthylformiamide ou l'alcool absolu, et les solutions obtenues sont ensuite diluées à l'eau distillée et ajoutées enfin à la phase liquide recueillie des tubes de cultures. L'ensemencement est fait avec une culture de *Trichomonas vaginalis*, à raison de 100 parasites/ml, et la lecture est faite après 24 et 48 h. Dans ces conditions, le (bromo-5 thénoyl-2) amino-2 nitro-5 thiazole et l'α-furoylamino-2 nitro-5 thiazole se sont montrés fortement trichomonostatiques à la concentration de 10 μg/ml; dans la série de la pyridine, l'α-thénoylamino-2 nitro-5 pyridine, la (diméthoxy-3.5 benzoyl) amino-2 nitro-5 pyridine et la carbéthoxyformylamino-2 nitro-5 pyridine se sont

montrées trichomonostatiques à la concentration de 200 μg/ml. Dans des essais réalisés sur les parasites en dehors du milieu de culture, le (bromo-5 thénoyl-2) amino-2 nitro-5 thiazole s'est montré nettement *trichomonocide* à la concentration de 2,5 μg/ml, ce qui indique une activité légèrement inférieure à celle du (hydroxy-2 éthyl)-1 méthyl-2 nitro-5 imidazole (Flagyl), médicament anti-trichomonas le plus usité actuellement.

(*) Séance du 4 décembre 1961.

(1) R. M. STABLER et R. W. MELLENTIN, *J. Parasitology*, 39, 1953, p. 637.

(2) S. R. M. BUSHBY, R. D. CATTERALL et M. WILLIAMSON, *Brit. Med. J.*, 1, 1955, p. 78.

(3) N. P. BUU-HOÏ, N. D. XUONG et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1591.

(4) A. TSCHITSCHIBABIN, *J. Russ. phys.-chem. Ges.*, 46, 1914, p. 1236.

[*Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette (Seine et Oise.)*]

VIROLOGIE. — *Préparation à l'aide de la bentonite d'un acide ribonucléique hautement infectieux extrait d'épithélium lingual de bovins atteints de fièvre aphteuse.* Note de MM. **Maurice Thely**, **Edgar Sach**, Mme **Léone Dhennin**, MM. **Jean Choay** et **Louis Dhennin**, transmise par M. Gaston Ramon.

L'utilisation de la bentonite dans la préparation d'un ARN infectieux a permis d'obtenir 88 % de l'ARN du virus sous sa forme biologiquement active. L'infection reproduite avec cet ARN est identique à celle développée par le virus de la fièvre aphteuse dont elle est issue.

La préparation d'acides ribonucléiques (ARN) non dégradés et de poids moléculaire élevé présente des difficultés dues à l'action dépolymérisante de différentes enzymes, en particulier des ribonucléases. En 1959 Brownhill et coll. (1) ont montré que la bentonite possède des propriétés d'adsorption qui peuvent être utilisées pour fixer certaines enzymes telles que la ribonucléase (RNase) dont l'activité est alors inhibée. Cette propriété leur a permis l'isolement d'ARN de levure n'ayant pas subi de dégradation enzymatique. Fraenkel-Conrat, Singer et Tsugita (2) ont employé la bentonite dans l'isolement de l'ARN du virus de la Mosaïque du Tabac par la méthode au phénol (3), (4), (5). Ils ont ainsi augmenté de 10 à 20 fois le taux d'infectivité de l'ARN viral. La méthode au phénol avait été préalablement décrite avec un rendement d'infectivité voisin de 0,2 % (4), (5). Mussgay et Strohmaier (6) ainsi que différents auteurs (7), (8), (9), (10) ont utilisé la méthode au phénol pour la préparation d'ARN extraits de cultures de tissus ou de tissus d'animaux atteints de fièvre aphteuse. Dans tous ces cas, l'ARN obtenu présente un pouvoir infectieux compris entre 0,00001 et 0,3 % de celui de la matière première de départ. Bachrach (10) ayant montré qu'au cours de l'extraction de l'ARN la phase phénol ne possède pas une activité virale significative, ces faibles rendements semblent dus, comme l'indiquent leurs auteurs, à une destruction enzymatique.

Pour augmenter le pouvoir infectieux de l'ARN d'épithélium lingual de bovins atteints de fièvre aphteuse, nous avons, dans la méthode au phénol, introduit la bentonite dès la rupture des membranes celllulaires du tissu. Nous voulions éviter ainsi tout contact entre enzymes et ARN.

Mode opératoire. — La matière première servant à l'extraction est constituée par des aphtes linguaux recueillis sur des bovins infectés de virus de la fièvre aphteuse (type C). 15,8 g de paroi d'aphtes sont homogénéisés en présence de 62 ml de solution tampon phosphate (0,02 M, pH 7,6) et de 15,8 g de bentonite purifiée mise en suspension dans une solution tampon acétique pH 6. On centrifuge à + 4°C pendant 10 mn à 12 000 g. On obtient 75 ml de liquide surnageant limpide; ce liquide contient le virus (V). On prélève 3 ml de cette solution qu'on met immédiatement

à congeler et qui serviront aux titrages de la matière première. Aux 72 ml restants on ajoute un égal volume d'une solution de phénol et d'eau (90 : 10). Cette eau contient 0,01 % de sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétracétique [10]. On ajoute à nouveau 15 g de la suspension de bentonite et l'on agite fortement pendant 7 mn. On centrifuge à + 4°C pendant 20 mn à 12 000 g. On recueille la phase aqueuse qui est traitée à nouveau deux fois de la même manière. La phase aqueuse est finalement lavée six fois à l'éther et l'on recueille 60 ml de la solution qui contient l'ARN (ARN sol.). On prélève un échantillon de 9 ml pour titrage. La teneur en ARN de la solution restante est de 610 μg. Elle a été déterminée sur le produit sec infectieux obtenu par précipitation alcoolique à froid, à la fois par spectrophotométrie et par dosage du ribose. Pour vérifier l'absence de virus dans la solution contenant l'ARN on prélève un échantillon de cette solution qu'on soumet à une incubation en présence de ribonucléase. On procède à une expérience identique avec la solution (V). Une préparation au phénol mais sans bentonite a été effectuée comparativement (ARN Ph).

Mesure d'activité. — La mesure du pouvoir infectieux de ces préparations a été effectuée sur bovins. Nous avons utilisé la technique décrite par Henderson [11] des inoculations multiples et simultanées de différentes dilutions sur la langue d'un bovin. Les résultats ont été interprétés par la méthode des totaux cumulatifs de Reed et Muench [12]. Dans une première série d'expériences les diverses préparations ont été titrées chacune séparément sur des lots d'animaux différents. Nous nous sommes limités à trois rangées de cinq inoculations chacune par langue, chaque rangée correspondant à une dilution différente du même produit. Les résultats des titrages ont été confirmés et précisés dans une deuxième série d'expériences au cours de laquelle chaque animal a reçu deux séries d'inoculations faites suivant deux rangées transversales de cinq inoculations chacune. L'une de ces rangées était inoculée avec la solution (ARN sol.), l'autre avec la solution (V) aux mêmes dilutions rapportées au poids de matière première mise en œuvre. Cet essai avait pour but d'éliminer le facteur de réceptivité individuel des animaux puisque les deux produits étaient titrés comparativement sur le même animal. Les résultats des titrages sont résumés dans le tableau.

Solutions.	(V).	(ARN sol).	(ARN sol) + RNase	(V) + RNase	(ARN Ph)
DI_{50}	$10^{-7,7}$	$10^{-7,65}$	0	$10^{-7,7}$	$10^{-4,9}$

La Dose Infectante 50 est celle qui détermine 50 % d'infection à la suite de l'inoculation de 0,1 ml des différentes solutions diluées (NaCl, 0,15 M) rapportée au poids de tissus aphteux employé. Étant donné que nous avons extrait 48 μg d'ARN par gramme de tissu aphteux le pouvoir infectieux de cet ARN peut être calculé à partir du titre de la solution contenant l'ARN. On trouve dans ce cas que 0,10 picogramme de cet ARN peuvent communiquer une fièvre aphteuse chez un bovin.

Il a été vérifié que les animaux ayant reçu la solution contenant l'ARN présentaient une fièvre aphteuse typique. Les aphtes recueillis sur ces

animaux ont donné au test de la fixation du complément une réaction spécifique analogue à celle ayant servi à ces préparations d'ARN. Les animaux ayant reçu une solution contenant l'ARN et traitée par la ribonucléase n'ont présenté à 10^{-1} aucune lésion de fièvre aphteuse. Les animaux inoculés avec la solution de virus traitée par la ribonucléase ont présenté des lésions typiques aux mêmes dilutions que celles du virus initial.

Conclusions. — La préparation d'ARN obtenue par la méthode décrite plus haut à partir de tissu épithélial de bovins infectés par le virus de la fièvre aphteuse possède une infectivité très voisine (88 %) de celle du tissu de départ. Elle contient donc la presque totalité de l'ARN viral sous sa forme biologiquement active. L'infectivité de cette préparation est détruite par la ribonucléase, ce qui implique l'absence de virus intact. Inoculée elle reproduit une maladie identique à celle que provoque la souche de virus dont elle est issue. Le rendement de l'activité infectieuse est environ 500 fois supérieur à celui d'une préparation témoin effectuée en l'absence de bentonite. L'ARN ainsi obtenu a une activité spécifique infectieuse 20 000 fois plus élevée que celle du tissus aphteux de départ. Sa DI_{50} se situe aux environs de $0{,}10.10^{-12}$ g. Ce haut rendement peut être attribué au pouvoir inhibiteur de la bentonite vis-à-vis des phosphoestérases.

(1) T. J. Brownhill, A. S. Jones et M. Stacey, *Bioch. Journal*, 73, 1959, p. 434.
(2) H. Fraenkel-Conrat, B. Singer et S. Tsugita, *Virology*, 14, 1961, p. 54.
(3) O. Westphal, O. Luderitz et F. Bister, *Z. Naturforsch.*, 7 *b*, 1952, p. 148.
(4) A. Gierer et G. Schramm, *Nature*, 177, 1956, p. 702.
(5) H. Fraenkel-Conrat et B. Singer, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 540.
(6) M. Mussgay et K. Strohmaier, *Zentral Bakt.*, 173, 1958, p. 163.
(7) J. A. Thomas et J. Leclerc, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 606.
(8) F. Brown et D. L. Stewart, *Virology*, 7, 1959, p. 408.
(9) V. Spuhler, *Experientia*, 15, 1959, p. 155.
(10) H. L. Bachrach, *Virology*, 12, 1960, p. 258.
(11) W. M. Henderson, *A. R. C.*, Report séries n° 8, Londres N. M. Stationery Office, 1949.
(12) L. T. Reed et Muench, *Amer. J. Hyg.*, 27, 1938, p. 493.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national d'histoire et de philosophie des sciences, les délégations françaises aux Assemblées générales des deux divisions suivantes de l'**Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences** sont ainsi composées :

1° Assemblée générale de la division d'histoire des sciences qui se tiendra à Ithaca et Philadelphie, États-Unis, du 26 août au 2 septembre 1962 :

MM. **Ernest Wickersheimer**, Président de la délégation, **Alexandre Koyré**, **Charles Bedel**, Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, MM. **Marc Klein**, **Jean-François Leroy**, **Maurice Daumas**, **René Taton**, **Jean Théodoridès**, **Pierre Costabel**.

2° Assemblée générale de la division de philosophie des sciences, qui se tiendra à Helsinki, Finlande, du 23 au 26 août 1962 :

MM. **Jean-Louis Destouches**, **Roger Martin**, Mme **Paulette Février**.

Sur la proposition du **Comité des recherches spatiales**, l'Académie désigne comme délégué permanent français au Comité spécial pour ces Recherches (C. O. S. P. A. R.), créé par le Conseil international des Unions scientifiques, M. **Pierre Tardi**, membre de l'Académie des sciences, en remplacement de M. **Paul Muller**, astronome à l'Observatoire de Meudon, qui a demandé à être relevé de cette fonction.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMBRE 1961.

(*Suite.*)

Océanographie biologique et biologie marine. I. *La vie benthique*, par JEAN-MARIE PÉRÈS, in *Euclide, introduction aux études scientifiques.* Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 18 cm.

Faculté des sciences de Paris. Séminaire Albert Châtelet et Paul Dubreil. 1re année : 1947-1948; 2e et 3e années : 1948-1950; 4e année : 1950-1951; 5e-6e années : 1951-1953 *: Algèbre et théorie des nombres.* Deuxième édition corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1961; 4 fasc. 27 cm (multic.).

Id. Mathématiques approfondies. Théorie des nombres 1960-1961. *Approximation diophantienne des nombres algébriques,* par GÉRARD RAUZY. Paris, Secrétariat mathématique, 1961; 1 fasc. 27 cm (multic.).

Id. Séminaire de Théorie du potentiel dirigé par Marcel Brelot, Gustave Choquet, J. Deny, 5e année : 1960-1961. Paris, Secrétariat mathématique, 1961; 1 fasc. 27 cm (multic.).

Séminaire Bourbaki. 13e année : 1960-1961, fasc. 1. *Texte des conférences.* Exposés 205 à 222. Deuxième édition corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1961; 3 fasc. 27 cm (multic.).

Darwin's notebooks on transmutation of species. Addenda and corrigenda, by Sir GAVIN DE BEER and M. J. ROWLANDS. London, Bulletin of the british Museum (Natural history) Historical series, vol. 2, n° 6, 1961; 1 fasc. 24,5 cm.

Carte géologique au 50 000e *de la Syrie. Feuille de Tartous,* par LOUIS DUBERTRET, avec *Notice explicative,* par LOUIS DUBERTRET. Damas, 1958; 1 fasc. 21 cm.

République libanaise. Ministère des Travaux publics. Carte géologique au 50 000e. *Feuilles de Tyr-Nabatiyé* et *Naqoura-Bennt Jbail,* dressées par A. COMBAZ, J. CANAPLE, A. HOSSIN et G. MANDERSCHEID en 1953, avec *Notice explicative,* par LOUIS DUBERTRET. Beyrouth, 1961; 1 fasc. 21 cm.

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Vol. I. *Europe* (sous la direction de PIERRE PRUVOST). Fasc. 4. *France, Belgique, Pays-Bas, Luxembourg.* Fasc. 4 *a.* II. *Paléozoïque supérieur* (sous la direction de PIERRE PRUVOST). Fasc. 4 *a* III. *Trias* (sous la direction de J. RICOUR) Fasc. 4 *a* IV. *Lias* (sous la direction de R. MOUTERDE). Fasc. 4 *a* VI. *Crétacé* (sous la direction de J. SORNAY). Fasc. 4 *a* VII. *Tertiaire* (sous la direction de G. DENIZOT). Fasc. 6 *a. Pologne,* par M. KSIAZKIEWICZ. Paris, Centre national de la recherche scientifique; 6 vol. 27,5 cm.

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air, n° 368. *Équations intrinsèques du mouvement à trois dimensions des fluides à viscosité*, par FRANÇOIS-JOSEPH BOURRIÈRES. Paris, Au service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Diez años de amistad con Sir Alexander Fleming, por FLORENCIO BUSTINZA LACHIONDO. Prólogo por PEDRO LAIN ENTRALGO. Madrid, editorial M. A. S., 1961; 1 vol. 22 cm.

Index of publications, geological survey of Canada (1945-1958), by A. G. JOHNSTON. Department of Mines and technical Surveys, Canada, 1961; 1 vol. 25,5 cm.

Het Brood in de Nederlandse Voeding (Le pain dans l'alimentation néerlandaise. Étude critique des ouvrages écrits à ce sujet avec bibliographie détaillée). Résumé en anglais et en français. 'S-Gravenhage, Martinus Nijhoff, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Journal of mathematics of Kyoto University. Formely Memoirs of the College of science University of Kyoto. Series A. *Mathematics*, vol. 1, number 1, september 1961. *On automorphisms of G-structures*, by ATSUO FUJIMOTO; 1 vol. 26 cm.

Ministère de l'agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique*, sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes*. Vol. IV, fasc. 1, par ANDRÉ LAWALRÉE. *Anthyllis*, par JAMES CULLEN. Bruxelles, 1961; 1 fasc. 25 cm.

Thermodynamic expressions of fluid motion and their applications, by ANTONIO GIÃO. Reprint from *Revista da faculdade de ciências de Lisboa*, 2 *a* série, A, vol. VIII, fasc. 1, 1960. *Cinématique et dynamique de l'espace en rotation*, par ANTONIO GIÃO. Separata a *Portugaliae Mathematica*, vol. 20, fasc. 3, 1961. Lisboa, Gabinete de astronomia da faculdade de ciências da Universidade; 2 fasc. 23,5 cm.

On the formation of the arms of the spiral galaxies, by ANTONIO GIÃO. Reprint from *Colloqui del Centro di astrofisica del C. N. R.*, n° 3, 1961. Supplementi alle Memorie della Societa astronomica italiana. Lisboa, Gabinete de astronomia da faculdade de ciências da Universidade; 1 fasc. 24,5 cm.

Sur un gène contrôlant la taille des chromosomes à la première mitose du pollen, par ABILIO FERNANDES. Separata do *Boletin da Sociedade broteriana*, vol. XXXV, 2e série, 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

Calder Hall. Published by *The United Kingdom atomic energy authority*. London, 1961; 1 fasc. 21,5 cm.

Premier Ministre. Délégation générale à la recherche scientifique et technique. *La recherche spatiale*. Numéro spécial, octobre 1961 réalisé sous la direction de LOUIS VILLECOURT avec la collaboration de RENÉ COURTEIX; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Les mécanismes de déformation et de recristallisation des monocristaux imparfaits d'uranium*, par DANIEL CALAIS. Rapport C. E. A. n° 1 734; *Étude de circuits de commutation destinés à la Sécurité des réacteurs nucléaires*, par VARTAN HANTCHERIAN. Rapport C. E. A. n° 1 858; *La gammascintigraphie*, par HIPPOLYTE ALEX DESGREZ. Rapport C. E. A. n° 1 910. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, Service de documentation, 1961; 3 fasc. 27 cm.

(*A suivre.*)

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE TROISIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 253.

JUILLET-DÉCEMBRE 1961.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

I. — HISTOIRE DES SCIENCES.

II. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Topologie.

V. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Géographie.

Navigation.

VI. — (A) PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Thermodynamique.

Électricité.

Physique des radiations.

Physique des solides.

Physique corpusculaire.

VII. — CHIMIE PHYSIQUE, CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE.

Chimie physique.

Chimie organique.

VIII. — MINÉRALOGIE, GÉOLOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Minéralogie.

Géologie.

IX. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Physiologie.

Biologie.

XII. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE. TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Chimie biologique.

XIII. — PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine



II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Congrès.

Désignations.

Ouvrages.

Pages.

— Id. : Polimielita; de *St. S. Nicolau, Al. Rădulescu, N. M. Constantinescu, N. Cajal* și *G. Marinescu*. 1509

— Id. : Cercetări antropologice în ținutul pădurenilor satul Bătrîna. Monografie, sub îngrijirea *St.-M. Milcu* și *Horia Dumitrescu*. 1510

— Id. : Automatica și telemecanica sistemelor energetice; par *C. I. Penescu*. Vol. III. 1510

— Id. : Probleme de geofizică. Vol. I. 1510

— Id. : Fauna Republicii populare Romîne. Insecta. Vol. X. Fasc. 5 : Coleoptera. Familia cerambycidæ (croitori); par *S. Panin* et *N. Savulescu*. Vol. XI. Fasc. 5 : Lepidoptera. Fam. Papilionidæ (fluturi); par *Eugen V. Niculescu*. 2434

— Id. : Cercetări de pedologie. Lucrările conferintei de pedologie. București, septembrie 1958. 2434

— *Académie des Sciences de Biélorussie*. K voprosou patofiziologii epilepsii (Sur la question de pathophysiologie de l'épilepsie); par *Valentina Dem'janovna Mikhaïlova-Lukacheva*. 349

— Id. : *O. S. Berljand, R. I. Gravilova, A. P. Prudnikov*. Tablitsy integral'nykh funksiï ochibok i polinomov Ermita (Tables des fonctions intégrales d'erreurs et des polynomes d'Hermite). 2823

— Id. : *Aleksei Vasil'evitch Lykov*. Teoretitcheskie osnovy stroitel'noï teplofiziki (Bases théoriques de la physique de la chaleur appliquée à la construction). 2823

— Id. : *Vasiliï Kouz'mitch Goloubtsov, Aleksandr Semenovitch Makhnatch*. Fatsii territorii Belorussii v paleozoe i rannem mezozoe (Faciès des territoires de la Biélorussie dans le Paléozoïque et le Mézozoïque ancien). 2823

— Id. : *Zalman Abramovitch Gorelik, Edit Donal'dovna Michagova, Ernst Arkad'evitch Levkov*. Peski B.S.S.R. i ikh promychlennoe ispol'zovanie (Sables de Biélorussie et leur utilisation industrielle). 2823

— Id. : Materyjaly pa antrapagenou Belarusi, da VI Kangresa I.N.K.V.A. ŭ Varchave, 1961 g. (Materials on the anthropogen of Byelorussia, for the VI congress of I.N.Q.U.A. in Warszawa, 1961). Rédacteurs : *K.I. Lukachev, M. M. Tsarenko, L. M. Vaznjatchouk*. 2823

— Id. : Commission sur la genèse et la lithologie des dépôts quaternaires, Materialy po genezisou i litologii tchetvertitchnykh otlojeniï [Materials on genesis and lithology of quaternary deposits (to the VI congress of I.N.Q.U.A., Warsaw, 1961)]. 2823

— *Académie des Sciences de Géorgie, N. N. Ketskhoveli*. Rastitel'nyï pokrov Grouzii (Revêtement végétal de Géorgie). 1236

— Id. : Institut mathématique A. M. Razmadze. *D. E. Dolidze*. Nekotorye voprosy nestatsionarnogo tetchenija vjazkoï jidkosti (Quelques questions d'un courant non stationnaire d'un liquide visqueux). 2622

— Id. : Vsesoiouznoe sovechtchanie po primenenijam metodov teorii funktsiï, 20-27 fevralja 1961 (Colloque panunioniste sur les applications des méthodes de la théorie des fonctions d'une variable complexe aux problèmes de physique mathématique, 20-27 février 1961. 2622

— *Académie des Sciences de l'Estonie*. Institut d'architecture et des matériaux de construction. Industrial'nye krychi v jilichtchnom stroidel'stve (Les toits préfabriqués dans la construction des habitations). 1236

— Id. : Institut de médecine expérimentale et clinique. Tuberkuloosija reumatismiaiased uurimused (Recherches sur la tuberculose et le rhumatisme). 1236

— Id. : Institut zoologique et botanique. Mycotheca estonica; par *E. Parmasto*. Tome III, n°s 51-75. 1236

— Id. : Société géographique estonienne. *Endel' Varep*. Tartu; *Asmu Saar*. Aegviïdu-Nelijärve. 1236

— Id. : Musée ethnographique. *T. Habicht*. Rehielamu kagu-Eestis 19. sajandi teisel poolel (La grange habitable dans le Sud-Ouest de l'Estonie dans la deuxième moitié du XIXe siècle). 1236

— *Académie des Sciences de Lettonie*. Institut de chimie. Khimija, tekhnologija i primenenie proizvodnykh piridina i khinolina (Chimie, technologie et application des dérivés de la pyridine et de la quinoléine). Colloque, Riga, octobre 1957. 598

— *Académie des Sciences de Lituanie*. Bibliotekininkystié ir bibliografija. I. 1376

— *Académie des Sciences de l'U. R. S. S.* Injenernyï Journal. Tome I, n° 1. 1236

— *Académie des Sciences du Kazakstan*. Institut pédologique. *Andrei Ivanovitch Bezsonov*. Izbrannye troudy (Travaux choisis). 1236

Présentations.

Prix.

Prix et subventions attribués.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

B

C

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

161244-62

Imprimé en France.